

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean PETIT

Ingénieur Chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE : RECHERCHES SUR LE TRAITEMENT THERMIQUE DE L'HUILE DE LIN ET LA STANDOLISATION.

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Avril 1945 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART

CHAMPETIER

} *Examineurs.*



PRESSES DOCUMENTAIRES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean PETIT

Ingénieur Chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE : RECHERCHES SUR LE TRAITEMENT THERMIQUE DE L'HUILE DE LIN ET LA STANDOLISATION.

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Avril 1945 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART
CHAMPETIER } *Examineurs.*



PRESSES DOCUMENTAIRES

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. Paul MONTEL



PROFESSEURS

Charles PÉREZ.	T	Zoologie.	GAULT	T	Chimie (P. C. B.).
P. MONTEL.	T	Théorie des fonctions.	CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
L. BLARINGHEM.	T	Botanique.	DUPONT.	T	Théories chimiques.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LANQUINE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	VALIRON.	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
A. MICHEL-LÉVY	T	Petrographie,	BARRABE.		Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DENJOY.	T	Géométrie supérieure.	F. PERRIN		Théories physiques.
L. LUTAUD.	T	Géographie physique et géologie dynamique.	VAYON	T	Analyse et mesures chimiques.
E. DARMOIS.	T	Enseignement de physique.	G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
A. DEBIERNE	T	Electronique et Radioactivité.	CHATTON	T	Biologie maritime.
L. DUNOYER	T	Chimie physique.	AUBEL		Chimie biologique.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.	Jacques BOURCART ...		Géographie physique et géographie dynamique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	M ^{me} JOLIO-CURIE. ...	T	Physique générale et radioactivité.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	PLANTEFOL	T	Botanique.
Ch. JACOB.	T	Géologie.	CABANNES	T	Recherches physiques.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	GRASSE.	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PRÉVOST.		Chimie organique.
E. ESCLANGON.	T	Astronomie.	BOULIGAND.		Mathématiques.
M ^{me} RAMART-LUCAS ...	T	Chimie organique.	CHAUDRON.		Chimie.
H. BÉGHIN.	T	Mécanique physique et expérimentale.	WYART		Minéralogie.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TEISSIER.		Zoologie.
PAUTHENIER.	T	Electrotechnique générale.	MANGENOT.	T	Biologie végétale.
DE BROGLIE.	T	Théories physiques.	P. AUGER		Physique.
CHRÉTIEN		Optique appliquée.	MONNIER		Physiologie générale.
JOB.	T	Chimie générale.	PIVETEAU.		Géologie.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	ROCARD.		Physique.
VILLEY	T	Mécanique physique et expérimentale.	H. CARTAN.		Calcul différentiel.
COMBES.	T	Physiologie végétale.	SCHAEFFER	T	Physiologie générale.
GARNIER	T	Application de l'analyse à la géométrie.	LAFFITTE.		Chimie (P. C. P.).
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	LERAY		Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL.	T	Chimie minérale.	FAVART		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
LAUGIER.	T	Physiologie générale.	COULOMB	T	Physique du globe.
TOUSSAINT		Technique aéronautique.	M ^{lle} COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
M. CURIE		Physique (P. C. B.).	CHRÉTIEN		Analyse et mesures chimiques.
G. RIBAUD.	T	Hautes températures.	DPACH.		Évolution des êtres organisés.
CHAZY	T	Mécanique analytique.			

Secrétaire Ch. MONIER

A mon Maître, M. G. CHAMPETIER,
Témoignage de toute ma reconnaissance.

A ma Femme,
*Compagne fidèle des heures difficiles,
Hommage de mon profond amour.*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches des Peintures et Vernis de l'Institut de Chimie sous la direction de M. CHAMPETIER, Chef de Travaux à l'Institut de Chimie, Directeur du Laboratoire. Qu'il me soit permis de le remercier de la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer et de ses conseils particulièrement éclairés dans le domaine des composés macromoléculaires.

Je remercie également son collaborateur, M. PERSOZ, Chef du Service de Physique du Laboratoire, de l'aide qu'il m'a apportée pour les problèmes d'ordre physique.

D'autre part, les conditions matérielles m'ont été assurées dans ces circonstances difficiles par le Centre National de la Recherche Scientifique et par le Comité d'Organisation des Peintures et Vernis auxquels va toute ma reconnaissance, et particulièrement à M. Max ROGER, qui dirigeait le Comité d'Organisation des Peintures et Vernis, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547111_0033

Recherches sur le traitement thermique de l'huile de lin et la standolisation

par J. PETIT

Ingénieur-Chimiste I.C.P.

INTRODUCTION

L'INDUSTRIE des peintures et des vernis est entièrement fondée sur la formation de pellicules minces, solides, résistant aux agents extérieurs, destinées à recouvrir les subjectiles les plus variés pour en assurer la protection et la décoration.

La technique moderne fait usage de nombreuses matières filmogènes ayant toutes certains avantages, souvent contrebalancés par des inconvénients plus ou moins sérieux.

Parmi ces substances, les plus anciennement connues sont certainement les huiles végétales siccatives et les résines naturelles.

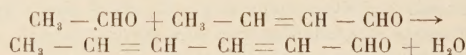
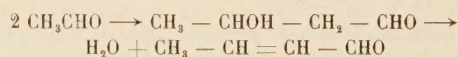
Les huiles sont habituellement classées en deux groupes principaux : les huiles siccatives et les huiles non siccatives. Les premières, étendues en couche mince, subissent à l'air une série de transformations qui aboutit à la formation d'une pellicule souple et transparente ne collant plus à la pression du doigt. Dans les mêmes conditions, les secondes restent liquides indéfiniment, non sans subir une altération profonde. L'usage veut que l'on intercale entre ces deux cas extrêmes un groupe intermédiaire qui est celui des huiles semi-siccatives aux propriétés mitigées donnant des films plus ou moins poisseux.

Constitution chimique des huiles

Les huiles rentrent dans le grand groupe de substances naturelles connues sous le nom de lipides. Elles y constituent le sous-groupe important des glycérides.

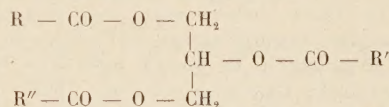
Ces corps, comme leur nom l'indique, dérivent du glycérol $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ par estérification de chacune de ses

fonctions alcooliques par un acide organique le plus souvent à chaîne droite et à nombre pair d'atomes de carbone. Ce dernier fait semble rattaché à la manière dont s'effectue la biosynthèse de ces corps ; le premier terme serait l'éthanal CH_3CHO donnant par aldolisations et crotonisations successives des enchainements polyéniques.



Ces réactions se produiraient sous l'influence de diastases spéciales : les carboligases. Le groupement terminal aldéhydique se trouverait oxydé en $-\text{CO}_2\text{H}$ sous l'influence des oxydases.

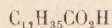
La réaction entre acides et glycérol se ferait ensuite par l'intermédiaire des lipases pour conduire au triglycéride :



Les radicaux acides R peuvent être identiques (glycéride simple) ou différents (glycérides mixtes) ; ce dernier cas est le plus fréquent. Les propriétés physiques et chimiques sont régies en grande partie par la nature du radical R.

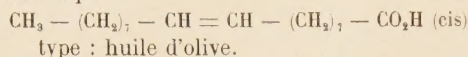
Celui-ci peut être principalement :

Acide stéarique :

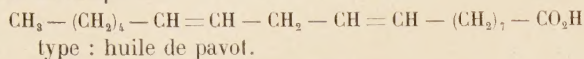


présent dans toutes les huiles.

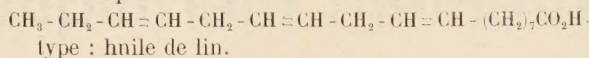
Acide oléique :



Acide linoléique :



Acide linolénique :

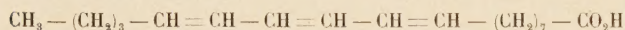


L'huile de pavot peut être prise comme type des huiles semi-siccatives et l'huile de lin comme type des huiles siccatives. Bien souvent les quatre constituants ci-dessus coexistent dans une huile.

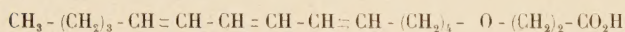
L'industrie des peintures et vernis fait aussi appel à des huiles d'un type spécial, dont les radicaux acides comportent des systèmes diéniques conjugués.

Il s'agit des huiles :

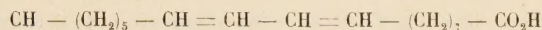
— de bois de Chine (*Aleurites*) dont le constituant principal est l'acide éléostéarique,



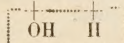
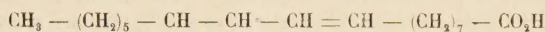
— d'Oiticica (*Licania rigida*) renfermant principalement de l'acide licanique,



— et de l'huile de ricin déshydratée ayant pour constituant principal l'acide linoléique 9-11.



Celui-ci provient d'un traitement particulier qui élimine une molécule d'eau de l'acide ricinoléique :



Citons aussi les huiles de poissons, dont la non saturation est très forte. Leurs acides contiennent 4 et 5 doubles liaisons et constituent la série « odonique » : acides stéarodonique, clupanodonique et arachidonique sont les principaux. Celles-ci sont rarement employées à l'état cru.

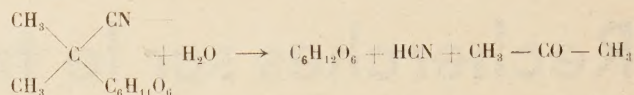
L'HUILE DE LIN

Cette huile, très employée en peinture, est extraite des graines de lin (*Linum usitatissimum*). Ses propriétés et ses qualités dépendent essentiellement de l'origine de la graine et du mode d'extraction. La qualité supérieure est obtenue par pression à froid. Dans ces conditions, l'huile obtenue est très claire, presque inodore, et ne contient pour ainsi dire aucune matière étrangère. Il y a toujours toutefois une petite quantité d'acides libres ; ce fait est général pour les huiles végétales. Les extractions à chaud, en présence ou non de vapeur d'eau, et par solvants donnent des huiles odorantes, plus colorées, plus acides et contenant des produits étrangers, principalement des mucilages.

Les mucilages proviennent du tégument de la graine, ils sont de nature cellulo-pectosique (ils donnent par hydrolyse du glucose et de l'acide galacturonique). Ces mucilages se

trouvent coagulés par l'action de la chaleur et conduisent à une huile trouble.

L'extraction par la vapeur provoque aussi une décomposition de l'hétéroside cyanogénétique de la graine : le linamaroside avec formation d'acétone, d'acide cyanhydrique et de glucose.



L'extraction par solvants amène une grosse quantité de matières étrangères dans l'huile, principalement des substances odorantes et très oxydables qui lui donnent une teinte foncée.

L'huile de lin contient en faibles proportions des phytostérols (sitostérol et stigmastérol) libres et combinés aux acides gras, des vitamines liposolubles et parfois des traces de sels minéraux.

Constituants principaux

L'huile est avant tout constituée par les triglycérides des acides linoléique, linolénique et oléique. A côté de ces acides non saturés, se trouvent des acides saturés tels que les acides stéarique et palmitique. Voici les compositions extrêmes données par N. Woodward en 1939 : [1]

Acides saturés	8,8 à 12,3
Acide oléique	8 à 17,4
Acide linoléique	33,4 à 42,6
Acide linolénique	36,3 à 42,1
Radical glycéryl (C ₃ H ₅)	4,1 à 4,4
Insaponifiable	0,7 à 1,3

Les variations de ces chiffres dépendent principalement de l'origine de la graine. Les climats plus froids semblent favoriser la présence des acides les moins saturés. L'huile dite « Baltique » est celle qui possède l'indice d'iode le plus élevé.

Devant la variété des acides présents, il est logique de considérer que les glycérides sont avant tout du type mixte : les fonctions alcooliques d'une molécule de glycérol étant estérifiées par des radicaux acides différents. La plupart des glycérides naturels isolés actuellement sont de cette nature.

LA STANDOLISATION DES HUILES

L'huile de lin peut être employée crue ; elle donne dans ces conditions un film dont les qualités sont déjà très appréciables. Au moyen âge, il avait déjà été constaté que l'huile abandonnée pendant plusieurs années dans de grands récipients présentait des propriétés siccatives nettement améliorées.

L'idée de cuire l'huile de lin semble être attribuée au peintre hollandais Van Eyck au xiv^e siècle. Cet artiste célèbre chauffait son huile avec de la litharge et constatait une diminution marquée du temps de séchage.

Le secret de cette opération semble avoir été assez bien gardé pendant fort longtemps et le prestige des « huiles hollandaises » persiste encore de nos jours. Les producteurs

appelaient ces huiles : huiles à point (Stand Olien). Le terme a passé les frontières et se trouve francisé sous le nom de standolie, rappelant par là son origine.

La technique de la cuisson des huiles a subi des modifications sérieuses depuis ses origines pour aboutir à deux méthodes bien distinctes quant aux modifications chimiques subies par l'huile.

La *cuisson simple* se fait dans des chaudières ouvertes. Il en résulte une oxydation plus ou moins profonde de l'huile. A la suite de nombreux incendies, la cuisson s'effectue maintenant de préférence en chaudière fermée dans laquelle on peut injecter de l'air.

Le résultat de cette opération est une huile cuite ou soufflée, entièrement différente de la vraie standolie.

La *standolisation* est avant tout une polymérisation thermique dans laquelle on cherche à éviter l'action chimique de l'oxygène de l'air en chauffant l'huile entre 290°-300° dans une chaudière fermée traversée par un courant de gaz inerte : azote ou gaz carbonique. La durée du traitement est variable suivant la qualité du produit que l'on désire obtenir.

Les deux techniques sont parfois employées successivement sur la même huile.

Les huiles soufflées sont généralement plus siccatives que les standolies et donnent des films durs.

Lorsque des qualités de souplesse sont recherchées, on a recours aux standolies.

L'ignorance des phénomènes chimiques qui ont lieu lors de ces traitements les a laissés diriger la plupart du temps par l'empirisme le plus absolu et si des résultats intéressants ont été obtenus dans la pratique, ils sont dûs le plus souvent au hasard ou à de longs tâtonnements. Il n'est pour s'en rendre compte que de citer les opinions suivantes :

« Ceci semble peut-être une vérité de La Palisse, mais un regard sur les travaux effectués, montre que la plupart des recherches faites jusqu'à présent sur les standolies ont tourné autour de cette nécessité (isoler des produits définis) comme le chat du proverbe autour de la bouillie brûlante » (C.P.A. Kappelmeier, *Farben Ztg* 1933, 38, 1018).

« L'huile traitée par la chaleur est une dispersion de hauts polymères plus ou moins insolubles dans un résidu d'huile plus ou moins inchangée » (L.A. Jordan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1934, 53, 1 T).

« Les changements chimiques qui ont lieu pendant la polymérisation d'une huile ne sont pas encore complètement compris et sont même controversés » (H.W. Chatfield, *Paint Manuf.*, 1937, 103).

Devant de telles affirmations, il importe que le problème de la constitution des standolies soit repris en appliquant les méthodes générales de la chimie et non pas en se fiant uniquement à la valeur de différents indices caractéristiques des huiles ainsi que l'on l'a fait un grand nombre d'auteurs.

Avant d'entamer cette étude proprement dite, il est nécessaire de passer en revue les travaux essentiels se rapportant à ce sujet.

TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA CONSTITUTION DES STANDOLIES

Il semble bien que ce soit Fahrion [2] qui ait le premier parlé de polymérisation des huiles et distingué nettement entre huile soufflée et standolie. Il constate que l'aspect de

celles-ci est identique ainsi que certaines autres propriétés : viscosité, indice d'iode, densité. Il attire toutefois l'attention sur le fait que les acides obtenus à partir des huiles soufflées ne sont pas complètement solubles dans l'éther de pétrole. La polymérisation se ferait d'après lui par l'intermédiaire des doubles liaisons des acides des glycérides, qui migraient avant de réagir, pour disparaître partiellement.

Leeds [3] et Kitt [4] ont ensuite montré que par cuisson à l'abri de l'air, la quantité d'acides gras libres augmente.

Kitt [5] remarque dans une huile de bois polymérisée qu'elle contient moins de glycérine que l'huile crue et que les acides gras ont un indice d'ester. Il en tire comme conclusion que la gélification est accompagnée de la formation d'anhydrides ou de lactones.

Meister [6] semble confirmer ce résultat en remarquant que l'indice d'acide de l'huile de bois diminue par chauffage à 150° jusqu'à la gélification.

Schapringer [7] pense que la gélatinisation de l'huile de bois de Chine se fait en deux phases distinctes suivant une polymérisation « mésomorphe ».

Ce terme est emprunté à Kronstein [8] à propos de la polymérisation du styrolène. La polymérisation « mésomorphe » amène la formation de composés intermédiaires et s'effectue en changeant la consistance du corps.

Une polymérisation « enthymorphe » amène une transformation du corps monomoléculaire en corps polymoléculaire sans changement de consistance.

En ce qui concerne l'huile de bois de Chine, la première phase conduit à un produit soluble dans le benzène, la seconde est beaucoup plus rapide et amène l'insolubilité du produit.

Cet auteur a pensé isoler le terme intermédiaire en faisant bouillir l'huile de bois gélifiée avec du benzène et d'après l'indice d'iode des acides obtenus à partir de la fraction insoluble, il conclut que la réaction est une polymérisation, amenant un doublement du poids moléculaire. Les petites quantités d'acides présents se transformeraient en anhydrides.

Cette hypothèse a été critiquée par Fahrion [9] qui explique ainsi la gélatinisation de l'huile de bois : les produits de polymérisation sont solubles dans l'huile non transformée jusqu'à un certain pourcentage, mais au-delà de ce pourcentage la gélification se produit.

Le produit de la polymérisation peut être insoluble dans le benzène mais aussi s'y dissoudre dans certaines proportions en présence d'huile non transformée.

Wolff [10] semble être d'accord avec Fahrion pour critiquer les vues de Schapringer.

Selon lui, l'huile de bois gélifiée n'est pas complètement insoluble dans tous les solvants. Il arrive, après broyage avec du sable, à extraire 80 % de matière soluble. Les conclusions de Wolff sont les suivantes :

Par chauffage de l'huile de bois, il se forme un produit de nature encore inconnue dont la principale propriété est de se dissoudre dans un excès d'huile (de lin ou de bois).

Les réactions conduisant à ce produit sont complexes. La solidification de l'huile de bois est un processus de gélatinisation de la solution colloïdale de ces produits de réaction dans l'huile non transformée. Par la suite Wolff développera cette idée.

Ware et Schumman [11], puis Schumman [12] ont aussi étudié les gels d'huile de bois ; leurs résultats sont les suivants :

La solidification de l'huile de bois est due à la polymérisation du glycéride de l'acide éléomargarique : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$ (Cet acide n'existe pas dans l'huile de bois, ni dans les autres. Ce qui explique bien des erreurs d'interprétation jusqu'en 1925). Elle a lieu par l'union des doubles liaisons. Les acides obtenus à partir du produit solidifié ont approximativement un poids moléculaire double de ceux de l'huile crue. Par chauffage, deux molécules de triglycéride éléomargarique s'unissent par disparition d'une moitié de leurs doubles liaisons. Chaque chaîne éléomargarique du triglycéride perd une double liaison par union avec une autre chaîne.

Ce produit se forme continuellement et possède la faculté, dans certaines conditions, de donner des complexes moléculaires qui constituent le gel colloïdal.

L'auteur prétend avoir isolé le composé intermédiaire qui est insoluble dans l'éther de pétrole et reste partisan de la polymérisation mésomorphe.

Un travail important sur le traitement thermique des huiles en atmosphère inerte est celui de Morrell [13]. Ses conclusions les plus importantes sont les suivantes :

L'épaississement par polymérisation, sans changement dans la composition chimique, se produit lorsqu'il y a au moins deux paires d'atomes de carbone doublement liés dans les molécules des acides des glycérides.

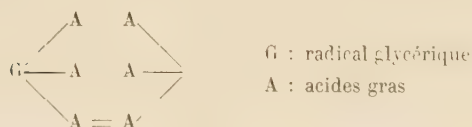
Avant la polymérisation il y a un glissement des liaisons dans la molécule et dans le cas de l'huile de tung, la formation d'un cycle est presque évidente.

L'épaississement est dû à la polymérisation des glycérides, le premier stade est la formation d'un produit insoluble dans l'acétone qui peut être une molécule double de glycérides soudés dans le cas de l'huile de lin, ou une molécule quadruple dans le cas de l'huile de pavot.

Le changement dépend de la température. Un équilibre est atteint lorsque 50 % de la modification est obtenu. A plus haute température, l'état final consiste en la formation d'un polymère insoluble dans l'éther de pétrole qui semble prendre naissance dans l'huile de lin par suite du glycéride de l'acide linoléique.

Il est à noter que Morrell est l'observateur de la réaction de Storch-Morawsky sur l'huile de bois. Il admet toutefois que cette réaction est fugitive et bien moins nette que dans le cas de la colophane.

Il propose le schéma suivant pour les dimolécules :



Si un acide dimère est facile à envisager d'après un tel schéma, comme le fait l'auteur, il n'en va pas de même pour un acide trimère qu'il prétend avoir isolé et qu'il représente par



En 1916, Krumbhaar [14] constate qu'en chauffant fortement de l'huile de lin à 350° sous vide, elle se décompose partiellement et peut être solidifiée ainsi que l'huile de bois. Krons-tein [15] étend cette observation à toutes les huiles.

En 1917, Fahrion [16] se fait franchement le défenseur de

la polymérisation par l'intermédiaire du cycle à quatre chaînons :



Il suppose qu'un tel cycle peut se reproduire trois fois dans la molécule du glycéride dimère.

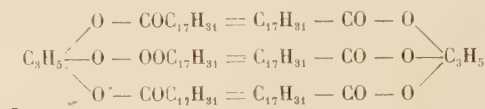
En écrivant la formule de l'acide éléostéarique (toujours confondue avec celle de l'acide éléomargarique).



Les cycles formés peuvent être les suivants :



Le produit définitif serait de la forme :



Cette polymérisation ne va pas au-delà d'un doublement de la molécule et ce corps serait le constituant définitif des huiles épaissies. Or Morrell (loc. cit.) trouve pour les portions insolubles dans l'acétone d'une huile de lin polymérisée un poids moléculaire de 1788 à 7517.

Au cours de la polymérisation des huiles, la plupart des auteurs constatent une variation de l'indice de réfraction tout en remarquant que celui de l'huile de bois est exceptionnellement élevé.

La variation est une augmentation dans le cas de l'huile de lin ; l'indice s'élève de 1,4780 à 1,4940 en moyenne.

Au contraire, l'huile de bois accuse une forte régression de cette valeur : l'indice diminue de 1,5110 à 1,4540 et parfois moins.

Il y a là une anomalie apparente que les chercheurs n'ont pas pu expliquer pendant longtemps, car ils pensaient que les indices d'iode et de réfraction devaient varier dans le même sens.

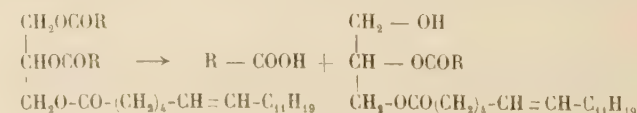
Comme il est possible de s'en rendre compte, les résultats obtenus sont assez vagues jusqu'ici, tant pour expliquer le processus d'épaississement, que pour donner une formule acceptable des composés formés.

Il faut attendre 1920 pour qu'un auteur cherche à donner une explication chimique aux modifications subies par les huiles sous l'action de la chaleur.

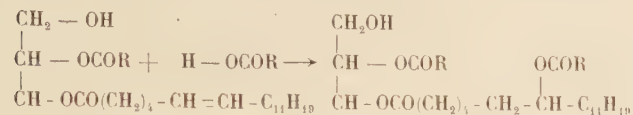
Hypothèse de Salway [17] : Cette hypothèse a connu un certain crédit pendant quelques années bien qu'aucune preuve réelle n'ait pu être apportée.

D'après cet auteur, les réactions qui se produisent au cours du chauffage d'une huile sont les suivantes :

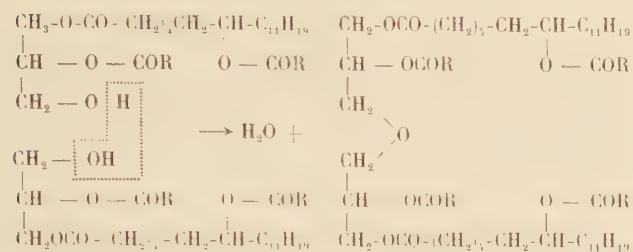
1° Rupture de la molécule du glycéride amenant la formation d'un glycéride diester et libération d'une molécule d'acide gras



2° L'acide ainsi libéré se fixerait sur une double liaison d'un autre radical pour former un estolide :



3° Le composé précédent se dimériserait par éthérisation des fonctions alcooliques libres qu'il comporte :



Les formules reproduites ici sont celles de l'auteur. Il ne donne aucune preuve de la première phase de la réaction qui nécessite la présence d'une molécule d'eau. En ce qui concerne les autres stades, il raisonne par analogies : la formation d'estolide serait comparable à celle des esters sulfuriques par action de l'acide sur les carbures éthyléniques



Le composé final prendrait naissance par une réaction analogue à celle qui se produit lors du chauffage de monoglycérides tels que la monoacétine et la monostéarine.

Il est facile de se rendre compte que de tels raisonnements ne constituent pas des preuves directes, aussi Salway a-t-il recherché le diglycérol dans les produits neutres de saponification des huiles épaissies. Or, il reconnaît lui-même n'en avoir jamais obtenu. Cette question du diglycérol dans les huiles polymérisées a été reprise en 1939 par Istín [18]. Examinant deux échantillons d'huile de lin « cuite », en provenance des magasins de la Marine, il a isolé 15 % de diglycérol du premier, mais n'a pu en caractériser dans le second. Il n'est d'ailleurs pas possible de savoir si ses expériences ont porté sur de véritables standolies ou sur des huiles soufflées. Notons également que la saponification devrait aussi conduire à des acides-alcools provenant de la rupture de l'estolide et qu'il serait facile de mettre en évidence. Enfin, les formules font apparaître des atomes de carbone asymétriques qui devraient amener le pouvoir rotatoire. Or, ces faits n'ont jamais été signalés.

Cette explication est cependant adoptée par Morrell [19] qui remarque toutefois que si les changements du début de la polymérisation peuvent être expliqués par la théorie de Salway et la formation d'un dimère, elle est insuffisante pour justifier la gélification.

L'auteur pense que ce dernier phénomène est une « polymérisation condensée » (Staudinger [20]) nettement différente d'une « polymérisation vraie ». Cette dernière n'aurait lieu, d'après Staudinger, qu'avec des substances à doubles liaisons donnant des cycles à 4, 6 ou 8 atomes. Les cycles à 6 éléments étant de loin les plus stables.

Enfin, toujours d'après Morrell, la polymérisation de l'huile de lin pourrait être à la fois extra-moléculaire et intra-moléculaire et la question devrait être envisagée sous un aspect colloïdal se superposant aux modifications chimiques.

Le terme « intra-moléculaire » semble désigner pour les auteurs qui l'emploient, une réaction à l'intérieur même d'une seule molécule de glycéride (en réalité une cyclisation) qui ne saurait amener une augmentation de poids moléculaire. Cette expression nous apparaît maintenant impropre, avec ce que nous savons de la polymérisation en général. L'aspect colloïdal de la question avait déjà été envisagé par Wolff qui l'a développé de nouveau à cette époque [21] et va même jusqu'à nier toute réaction chimique lors de la formation des standolies.

Hypothèse de Wolff. — Après avoir constaté qu'aucune des théories données jusqu'ici n'est satisfaisante, l'auteur constate principalement que la variation de la viscosité n'est pas fonction de l'indice de brome.

Or, ces deux phénomènes sont les plus marqués lors de la cuisson de l'huile de bois. L'épaississement des huiles n'est donc pas dû à une propriété inhérente au produit de la polymérisation, mais à son caractère colloïdal.

Si l'indice de brome est considéré comme mesurant le degré de polymérisation, une chute de celui-ci de 105 à 83 indiquerait la présence de 50 % de produit polymérisé, ce qui amènerait un accroissement considérable du poids moléculaire des huiles. L'auteur effectue ses déterminations de poids moléculaires de l'huile et des acides dans le camphre par la méthode de Rast [22] et ne constate aucun accroissement du poids moléculaire. Même les acides obtenus à partir d'un gel d'huile de bois ont même poids moléculaire que ceux de l'huile crue.

Il n'y a donc pas la moindre polymérisation et à part l'épaississement dû à la formation de solutions colloïdales, aucune explication ne peut être donnée.

Pour l'auteur, la diminution de l'indice de brome est probablement causée par des changements colloïdo-chimiques, tels qu'une aggrégation des molécules d'huile qui se ferait de manière à empêcher la fixation du brome, ce qui ne signifie pas forcément réaction chimique. Les agrégats ainsi formés seraient rompus par la mise en solution dans le camphre.

Sans prendre encore position vis-à-vis de cette hypothèse, il est possible de remarquer qu'elle a partisans et détracteurs.

Morrell [23] signale que les résultats de Wolff sont en contradiction avec les siens en ce qui concerne les poids moléculaires des acides gras et des huiles.

Freundlich [24] après avoir examiné sérieusement des huiles diversement traitées quant à leur action sur la lumière polarisée, leurs propriétés plastiques et la présence éventuelle de particules ultra-microscopiques, en conclut que rien ne met en évidence un état colloïdal quelconque pour les huiles de lin crues, soufflées ou cuites.

Lins [25] pense avoir apporté une preuve de la nature colloïdale de la standolie d'huile de lin en séparant deux fractions par ultra filtration de celle-ci en solution dans un « ersatz » de térébenthine.

Ce résultat est ensuite longuement critiqué par Kurz [26] ainsi que l'hypothèse de Wolff.

La théorie colloïdale des standolies a pourtant séduit des auteurs récents tels que Paleni [27].

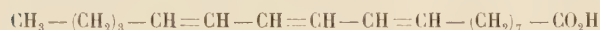
Jusqu'en 1925, l'huile de bois était considérée comme un glycéride de l'acide éléomargarique, appelé par la suite

acide éléostéarique sans que rien ne fut pour cela changé à sa formule :



malgré les travaux de Cloez [28], de Maquenne [29] et de Majima [30].

Toutes les propriétés spéciales de cette huile se trouvaient expliquées par suite de la position réciproque des deux doubles liaisons. Ce sont les travaux de Boeseken et Ravenswaay [31] qui ont fixé définitivement la structure de cet acide auquel la formule suivante doit être attribuée :



Cette formule met en évidence un double système de liaisons éthyléniques conjuguées et fait de l'acide éléostéarique un isomère de l'acide linoléique et non de l'acide linoléique comme précédemment.

L'orientation des travaux sera à partir de ce moment toute différente.

Citons toutefois une publication de Fonrobert et Pallauf [32]. Ces auteurs comparent la gélatinisation de l'huile de bois de Chine à la réaction de polycondensation entre diacides et polyalcools. Cette conclusion est appuyée par l'observation suivante : l'ester glycolique de l'acide éléostéarique se gélifie vers 300°, tandis que les différents esters monovalents préparés ne subissent pas cette transformation. Le fait de la présence du radical glycérique est d'une grande importance pour ces auteurs.

La différence de vitesse de polymérisation entre les huiles de bois et de lin a toujours frappé observateurs et industriels et Scheiber [33] a été le premier à émettre l'hypothèse que lors du chauffage les doubles liaisons isolées des acides linoléique et linoléique arriveraient à former des systèmes conjugués, ce qui serait le premier stade précédant l'élévation de viscosité par un long chauffage.

Cutter en 1930 [34] montre que, par hydrogénation, les huiles épaissies fournissent de l'acide stéarique, ce qui semblerait indiquer que le phénomène appelé polymérisation

de bois, que C.P.A. Kappelmeier [36] a cherché à donner une explication chimique sérieuse du phénomène de standolisation.

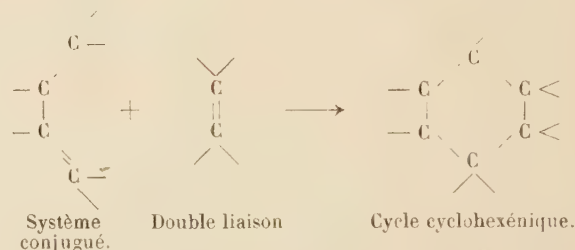
Hypothèse de Kappelmeier. — Kappelmeier a eu le mérite de rapprocher ce phénomène des nombreux cas de polymérisation particuliers aux corps à doubles liaisons conjuguées rapportés par Diels et Alder depuis 1926 et connus sous le nom de synthèse diénique [37].

Rappelons brièvement en quoi consiste cette réaction :

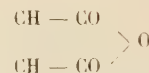
Un système de doubles liaisons conjuguées :



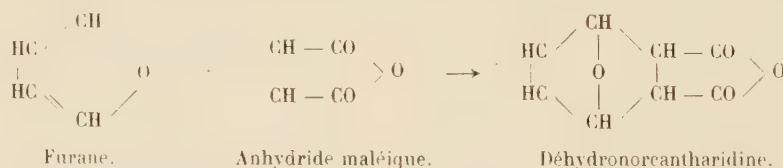
est susceptible dans certaines conditions de réagir sur une double liaison activée (philodène) pour donner un corps contenant le cycle du cyclohexène. Le schéma de cette réaction est le suivant :



Les conditions d'activation de la double liaison sont très variables. Le voisinage immédiat de groupes tels que les fonctions acétyléniques, éthylénique, carbonyle, nitrile, aldéhyde, etc., créent cette activation. L'exemple caractéristique de double liaison activée est celle de l'anhydride maléique



qui se fixe avec une grande facilité sur les systèmes diéniques conjugués et peut ainsi servir à leur dosage [38-39].



est un phénomène extramoléculaire.

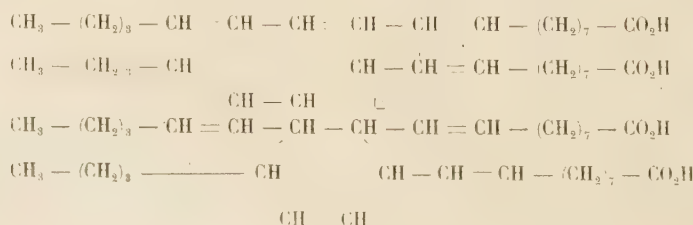
A la suite de cette publication, Morrell et Marks [35] pensent que les standolies ont une structure associée, tandis que les huiles oxydées auraient une structure macromoléculaire.

C'est en 1933, toujours en raisonnant sur le cas de l'huile

Les exemples pourraient être multipliés pour montrer les multiples possibilités de cette réaction très générale.

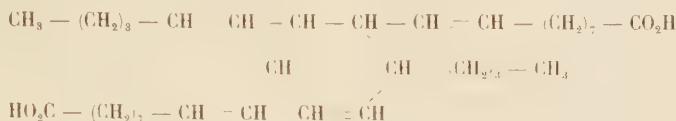
L'acide éléostéarique renferme deux systèmes conjugués qui sont susceptibles de réagir sur une autre molécule comportant des doubles liaisons activées (conjuguées également).

Kappelmeier donne les formules suivantes :



La double liaison activée est fournie par la première molécule tandis que l'autre se comporte comme diène conjugué.

Il est possible d'obtenir également l'isomère suivant :

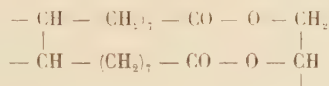


L'auteur attire l'attention sur le fait qu'il n'est pas possible de savoir a priori si la liaison médiane est la plus active ou si cette propriété appartient aux liaisons latérales. Il s'ensuit un grand nombre possible d'isomères.

Si cette hypothèse est particulièrement séduisante pour le cas de l'huile de bois, des difficultés surgissent pour l'appliquer aux huiles à systèmes non conjugués telles que celles de lin et de périlla. On est donc bien obligé d'admettre que la première phase de la réaction doit être dans ce cas un déplacement des doubles liaisons sous l'influence de la chaleur pour les amener en positions conjuguées; la polymérisation proprement dite ne pourrait avoir lieu qu'ensuite.

Cette polymérisation doit se faire principalement de manière intermoléculaire (entre plusieurs molécules de glycérides) et non intramoléculaire sur des radicaux acides de la même molécule.

Dans la suite de sa publication, Kappelmeier s'élève contre cette deuxième possibilité qui amène à envisager la présence d'un hétérocycle à nombreux chaînons à l'intérieur de la molécule :



Les travaux de Ruzicka ont montré que de tels cycles sont très stables une fois formés, mais que la tendance à de telles cyclisations est très faible, ce qui contraste singulièrement avec la vitesse de polymérisation de l'huile de bois.

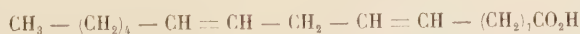
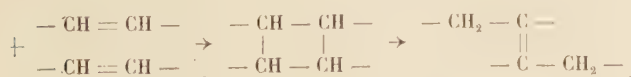
L'auteur critique également la théorie de Salway citée plus haut et admet que les processus colloïdaux sont encore mal connus dans le domaine des huiles.

L'hypothèse de Kappelmeier semble donc très séduisante a priori, car elle est de toutes, celle qui présente le moins d'invéraisemblances chimiques; mais sa publication n'est malheureusement pas un travail expérimental et les preuves directes manquent.

Malgré tout, la littérature des standolies s'est encore enrichie par la suite d'autres hypothèses plus ou moins fécondes.

En 1934, L. A. Jordan [46] faisant allusion à la polymérisation des huiles, cite sans trop de conviction les mécanismes suivants :

L'huile de bois pourrait se polymériser de la manière suivante par l'intermédiaire des doubles liaisons des radicaux acides :



Le premier stade nous rappelle l'hypothèse de Fahrion; le deuxième conduirait à une polymérisation linéaire rappelant le type vinylique. Toutefois, le mécanisme serait plutôt

celui de la polymérisation de l'huile de lin dans laquelle les doubles liaisons sont en position isolées; les systèmes conjugués de l'huile de bois réagiraient comme suit :



c'est-à-dire en formant le cycle à 8 éléments d'un cyclo-octadiène. Ce cycle pourrait d'après l'auteur être stable ou se changer en un autre.

Par la suite, Jordan s'est complètement rallié à la théorie de Kappelmeier [41]. Ces auteurs l'admettent aussi bien pour l'huile de bois que pour l'huile de lin. Avec cette dernière, ils admettent que la première phase est un glissement d'une double liaison dans les acides linoléique et linolénique, donnant naissance à un système conjugué auquel il est possible d'appliquer la réaction de Diels-Alder. Morrell avait déjà envisagé la migration des doubles liaisons dans les huiles en 1915, mais peut-être ne soupçonnait-il pas un tel phénomène.

Les auteurs admettent cependant que la preuve expérimentale directe d'une telle hypothèse manque et que l'évidence serait préférable à toute supposition.

Enfin, pour eux, le phénomène est avant tout extra-moléculaire et consisterait en l'union de deux molécules adjacentes et non en une cyclisation à l'intérieur d'une seule molécule.

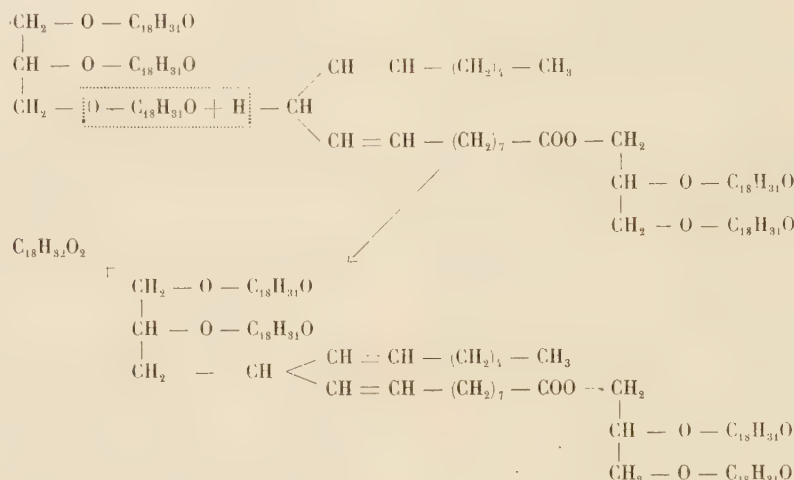
C'est en 1935 également que Kurz a essayé d'expliquer la standolisation de l'huile de lin suivant une réaction de condensation.

Hypothèse de Kurz [42]. — Après avoir remarqué que pendant la standolisation l'indice de saponification reste à peu près constant, tandis que l'indice d'acide augmente, il en déduit que l'indice d'ester diminue d'autant. Toutefois, la quantité de glycérine correspondant à l'acide libre doit disparaître d'une façon quelconque.

Cette glycérine disparue doit être contenue dans les acides transformés et Kurz prétend le vérifier. Ces acides consistent en partie en oxyacides qui ne peuvent apparaître que par condensation avec des restes glycériques, puisque l'oxydation n'est pas possible, la standolisation étant effectuée à l'abri de l'air.

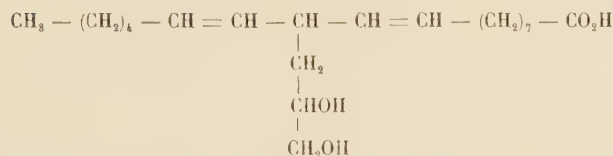
Ces faits conduisent au schéma suivant pour la standolisation : l'huile de lin contient comme produits réactifs : l'acide linolénique trois fois non saturé et l'acide linoléique deux fois non saturé. Les deux acides contiennent des groupes méthyléniques réactifs :

L'hydrogène labile de ces groupes provoque d'une part une migration des doubles liaisons avec formation de systèmes conjugués. Mais d'autre part, et c'est ce qui se produit surtout pendant la standolisation, on a séparation d'acide libre de la liaison glycéride avec condensation simultanée du reste acide et du reste glycérique :

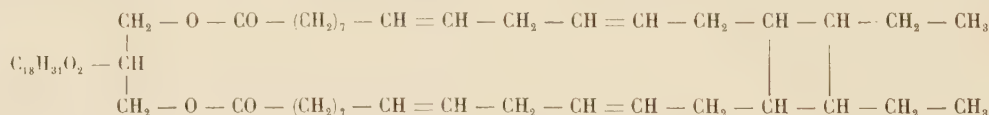


La saponification d'un tel composé conduit, d'après Kurz, à des acides normaux :

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$; au glycérol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ et à des oxyacides tels que



Kurz envisage aussi la formation possible d'estolides dans



les acides condensés obtenus à partir des standolies sans toutefois insister sur ce point. Les preuves données par Kurz ne sont toutefois pas suffisantes pour démontrer les faits qu'il invoque. Aussi son hypothèse a-t-elle été rigoureusement attaquée, principalement par Scheiber.

Cet auteur [43-44] fait remarquer que le mécanisme préconisé par Kurz s'applique principalement aux huiles comportant un groupe méthylénique activé : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ c'est-à-dire du type huile de lin ; or, la réaction de polymérisation de l'huile de lin est beaucoup plus rapide et se fait sans libération d'acides gras ni disparition de glycérine.

Kurz s'est défendu par la suite [45] contre cette critique qu'il n'avait certainement pas prévue.

Quant à Scheiber [46] il reste le partisan déterminé de la formation de systèmes conjugués au début de la cuisson, ce qui explique d'après lui l'augmentation de l'indice de réfraction.

Les discussions n'étaient pas encore closes sur cette hypothèse qu'une autre voyait le jour et semblait remettre tout en cause.

Il s'agit de l'hypothèse de Rossmann [47].

Hypothèse de Rossmann ou de « l'enchaînement mécanique ».

des molécules ». — Il s'agit d'une hypothèse à la fois audacieuse et curieuse, peut-être même unique en chimie.

En effet, pour cet auteur, la polymérisation ne se ferait pas par échange de covalences entre atomes, ni par attraction homéopolaire entre molécules, mais par « enchaînement mécanique ». Le premier stade de la réaction serait une cyclisation à l'intérieur d'une molécule de glycéride. Il en résulterait, dans le cas particulier envisagé par l'auteur, à côté d'un cycle à quatre carbones, un hétérocycle à 35 atomes provenant d'un glycéride dilinolénique-linoléique. Cette union se ferait entre chaînes extrêmes, fixées sur les oxhydroyles α de la glycérine.

Rossmann propose la représentation schématique suivante (fig. 1).



Fig. 1

De plus, par suite des positions possibles dans l'espace, cette molécule, en se cyclisant pourrait enserrer entre ses deux chaînes extrêmes une chaîne d'un autre glycéride ; cette dernière molécule se cycliserait à son tour de la même manière et il en résulterait un enchaînement sans échange de valence, analogue à celui qui unit deux maillons d'une chaîne.

À titre d'illustration, voici les figures originales données par l'auteur (fig. 2).

La polymérisation pourrait se poursuivre car une seule molécule a la possibilité d'en enserrer plusieurs autres de la même manière pour donner un agrégat que l'on ne peut mieux comparer qu'à un trousseau de clefs.

L'argument principal apporté par l'auteur à l'appui de son hypothèse est le suivant :

Le poids moléculaire moyen des acides obtenus par saponification de tels corps est égal à une fois et demie celui des acides monomères.

Ses mesures ont été faites par cryoscopie dans le camphre à partir des produits de saponification d'huile de bois de

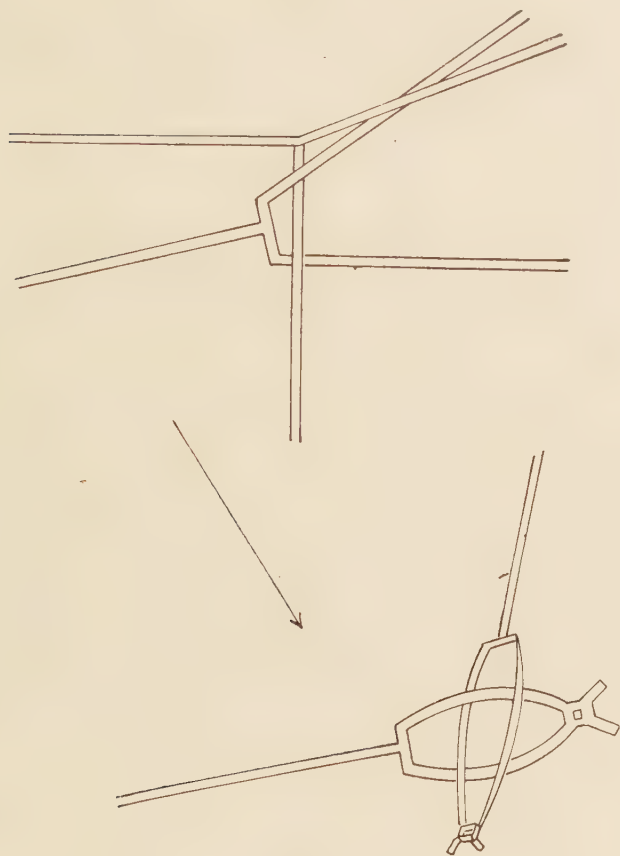


Fig. 2

Chêne gélatinisé. Malheureusement, ceci est bien précaire pour justifier des conclusions aussi hardies.

Les arguments qu'il tire des valeurs de l'indice d'iode n'ont pas non plus grande valeur.

Cette hypothèse a d'ailleurs été violemment critiquée à peine parue [48-49] par suite de la faiblesse de ses preuves.

La formation d'un cycle de cyclobutane à l'intérieur de la molécule semble bien improbable en raison de la grande distance qui sépare les liaisons devant agir.

Il est aussi possible de reprocher à Rossmann d'avoir émis une hypothèse concernant un constituant particulier de l'huile de lin et de la vérifier par des expériences faites sur de l'huile de tung dont la constitution est totalement différente.

Quoiqu'il en soit, en 1938, la plupart des auteurs ont rallié la théorie de Kappelmeyer d'une manière plus ou moins in-

plicité, ainsi que la notion de transformation des systèmes diéniques isolés en systèmes conjugués [50] [51] [52] [53].

Toutefois, ainsi que le fait remarquer T. P. Hilditch [54] aucune preuve expérimentale n'est donnée jusqu'à ce jour. Kappelmeyer lui-même n'a édifié sa théorie que par analogie par suite des difficultés rencontrées dans le domaine des huiles.

Kurz argue donc de ces faiblesses pour critiquer les vues de la synthèse diénique [55].

Il prétend principalement isoler des acides trimères en quantité appréciable dans les standolies d'huile de bois.

A partir de cette époque, il est assez difficile de se rendre compte exactement des travaux effectués sur la constitution des standolies autrement que par les extraits des mémoires. Il ne s'agit le plus souvent que de tentatives de remise en valeur de l'une ou l'autre des hypothèses citées plus haut.

Citons dans cet ordre d'idée les travaux de Bradley et de ses collaborateurs [56] [57] [58] [59] [60]. Ces auteurs sont partisans de la polymérisation par synthèse diénique. L'épaississement par la chaleur serait dû à une série de réactions dans lesquelles prédominent l'isomérisation progressive du radical acide gras polyénique de la forme non conjuguée, puis polymérisation de cette dernière. Ces réactions conduiraient à des dérivés dimères cycliques. Il pourrait aussi se trouver des trimères bicycliques. L'apparition des systèmes conjugués serait mise en évidence particulièrement par leur spectre d'absorption.

Les auteurs russes Drinberg et Schepelew [61], d'après l'étude du dégagement de chaleur au cours de la réaction, sont partisans de la liaison intra-moléculaire.

Enfin, Paleni [27] attribue la formation des standolies à des processus d'ordre colloïdaux analogues à ceux proposés par Wolff.

Tels sont les principaux travaux effectués à l'heure actuelle sur le phénomène d'épaississement des huiles siccatives sous l'influence de la chaleur.

Si dans l'ensemble, la majeure partie des chercheurs est d'accord sur l'allure générale de la standolisation, qui conduit à un grossissement des molécules de glycérides, nous assistons encore à de nombreuses divergences qui semblent dues au manque de démonstration expérimentale réelle des hypothèses invoquées.

ÉTUDES ANTÉRIEURES SUR LA POLYMÉRISATION THERMIQUE DES ACIDES POLYÉNIQUES ET DE LEURS ESTERS MONOVALENTS

Beaucoup d'auteurs ont été frappés par le fait que les acides gras éthyléniques et surtout leurs esters subissaient un accroissement marqué de leur poids moléculaire au cours du chauffage.

Citons les observations suivantes :

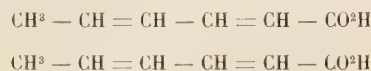
Toyama et Tsuchiya [62] ont chauffé des esters méthyliques d'huile de sardine sous atmosphère de gaz carbonique.

Ils constatent que le poids moléculaire croît jusqu'à doubler tandis que les indices d'acide et de saponification décroissent légèrement. Les auteurs pensent qu'il y a d'abord un changement intramoléculaire (formation de cycle) précédant la condensation de deux molécules.

Mazume et Nagao [63] constatent un doublement du poids moléculaire de l'éléostéarate d'éthyle par chauffage. Il n'y a pas gélification.

Mazume et Shobayashi [64] chauffent du linoléate de méthyle pendant 6 à 10 heures en atmosphère d'hydrogène. Le poids moléculaire double, l'indice d'iode diminue de moitié. Ces faits prouveraient la formation d'un dimère par polymérisation extra moléculaire.

Kino, dans toute une série d'articles sur la polymérisation

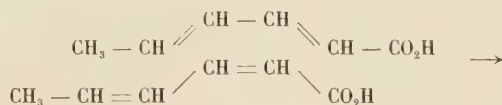


des esters méthyliques des acides de différentes huiles, est un partisan de la dimérisation par l'intermédiaire d'un cycle cyclobutanique.

En ce qui concerne plus particulièrement l'huile de lin, il fait les observations suivantes : [65]

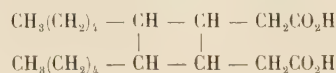
En chauffant l'ensemble des esters méthyliques d'acides d'huile de lin, il constate une élévation de poids moléculaire et une diminution de l'indice d'iode. Il en conclut que la polymérisation s'effectue par un cycle tétratomique entre deux molécules seulement. Ce cycle à quatre carbones peut aussi se former à l'intérieur de la molécule.

Ses publications suivantes se font plus précises : le lino-

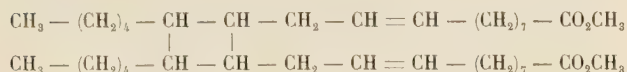


léate de méthyle [65 bis], d'indice d'iode 170, est chauffé pendant 12 h. à 300° en atmosphère d'hydrogène. Il donne un dimère : indice d'iode 87,95 P.M. 583.

Par action de l'ozone, il obtient de l'azélate de méthyle et un acide auquel il attribue la formule :

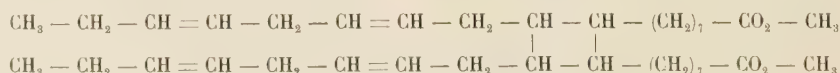


Le dilinoléate de méthyle aurait par suite la formule de structure suivante :



D'une manière générale, il y a discordance accentuée pour de tels corps entre les valeurs de non saturation données par l'indice d'iode et celles fournies par l'indice d'hydrogène. L'auteur en conclut que le cycle carré se trouve rompu par hydrogénation.

La polymérisation du linoléate de méthyle [66] dans des conditions identiques conduirait au dimère suivant :

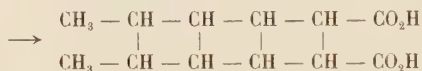


Il est pour le moins curieux de constater que le cycle ne se trouve pas à la même place que précédemment ; l'auteur

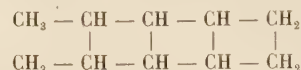
argue de la présence des acides propionique et malonique dans les produits d'ozonolyse.

Les travaux suivants se poursuivent jusqu'à l'époque actuelle et ont trait à divers autres acides qui se polymérisent également par formation de cycle carré.

Un mécanisme de dimérisation avait été envisagé par Doebner [67] dans le cas de l'acide sorbinique $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ avec formation d'un dérivé du tricyclooctane.

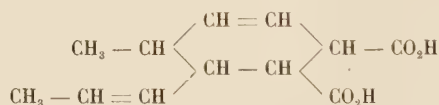


Il pensait obtenir par décarboxylation d'un tel composé le carbure correspondant ou diméthyltricyclooctane.



Kuhn et Deutsch [68] ont montré que les carbures ainsi obtenus par Doebner ont en réalité une structure aromatique dans ce cas particulier il s'agit des propyl-toluènes.

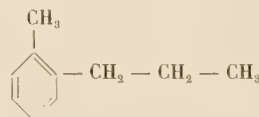
La réaction est d'abord une condensation suivant Diels et Alder.



conduisant à un noyau du cyclohexène à chaîne latérale non saturée.

Il y a ensuite migration des atomes d'hydrogène du noyau pour saturer la double liaison extra nucléaire. Le noyau devrait être à ce moment dihydrobenzénique, mais la réaction se poursuivrait pour amener une déshydrogénation totale conduisant au cycle benzénique.

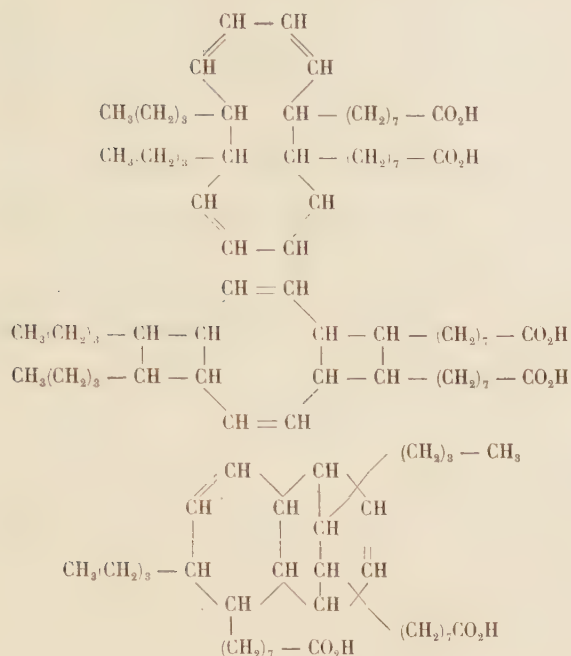
Le carbure obtenu par décarboxylation n'a pas pour formule $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ mais $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Il s'identifie en tous points avec l'o-propyl-toluène :



Il a même densité et indice de réfraction. Il fixe 3 molécules d'hydrogène et il est oxydable en acide o-phthalique.

Dans un autre ordre d'idées, Kuhn et Wagner Jauregg [69] ont montré que dans le cas de plusieurs liaisons conjuguées, on obtient seulement le cycle à 6 éléments à l'exclusion de tout autre.

Rossmann [74] avait proposé pour les molécules dimères de l'acide éléostéarique les formules des composés suivants :



Ces formules sont toutefois du domaine de la pure hypothèse et manquent de démonstration réelle.

Sur les changements précédant la polymérisation des acides, citons le travail de Moore [70] :

Cet auteur a constaté que par chauffage prolongé avec de la potasse alcoolique, les acides gras liquides de l'huile de lin arrivent à fournir un acide non saturé solide $F = 75^{\circ}$, triéthylénique, dont le spectre d'absorption est très voisin de celui de l'acide éléostéarique, principalement par la présence d'une bande intense à 270 m μ , qui n'existe pas pour les acides de lin non traités. Cet acide ne donne pas de bromures cristallins. Il s'agirait donc d'un isomère de l'acide linoléique comportant des systèmes conjugués de doubles liaisons.

PRODUITS ET TECHNIQUES UTILISÉS

Caractéristiques de l'huile de lin employée

$$D_{-0}^{20} : 0,9282$$

Tension superficielle : 32,2 dynes/cm. à 20° ;

Viscosité : 0,457 poises à 20° ;

Indice de réfraction : $n_D^{20,5} = 1,4808$;

Indice d'iode* : 185 ;

Indice d'acide** : 4,5 ;

Indice de saponification : 189.

Cette huile est d'origine inconnue.

(*) L'indice d'iode a été mesuré par la méthode de Wijs modifiée par Hoffmann et Green [71].

(**) Il existe différentes manières d'exprimer l'indice d'acide des huiles. Le chiffre indiqué représente le nombre de mg. de KOH nécessaires pour neutraliser 1 gr. d'huile. Cette notation est la plus courante.

Appareillage et systèmes de chauffage

Le premier appareil que j'ai employé était constitué par une chaudière cylindrique verticale en verre de 5 cm. de diamètre, portant au 3/4 de sa hauteur un rodage permettant de l'ajuster sur un ballon de 3 l. servant d'enveloppe thermostatique. Ce ballon était muni d'un réfrigérant à air (*fig. 3*). La chaudière portait à sa partie supérieure deux robinets pour le passage du gaz inerte. Un thermomètre plongeait dans l'huile et permettait de suivre la marche de l'opération. Le liquide thermostatique était de la benzophénone E = 295°.

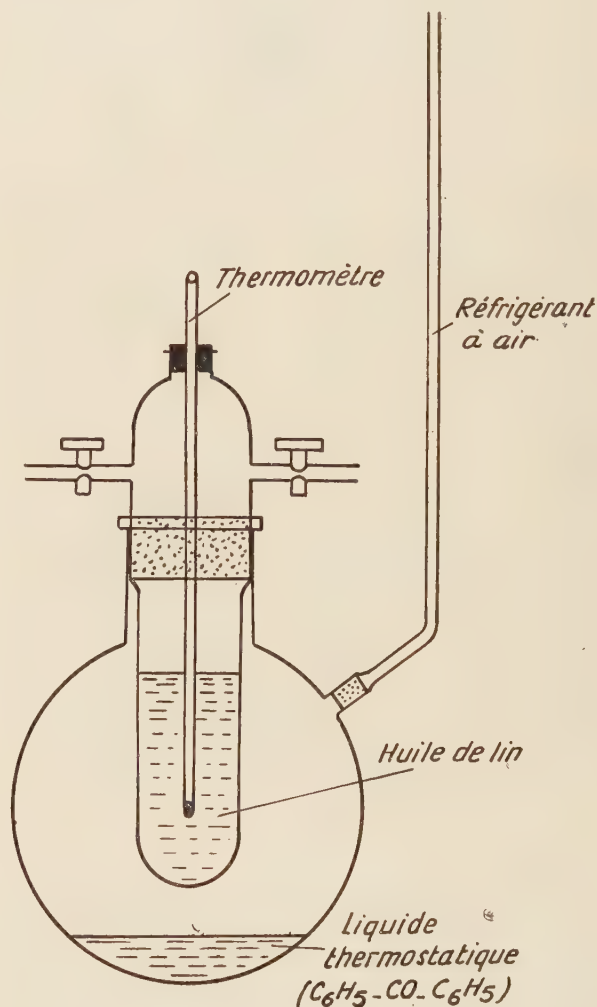


Fig. 3

qui ne se décompose pas d'une manière sensible pendant la durée d'une cuisson. La quantité d'huile traitée était d'environ 250 gr.

Cet appareil avait l'avantage de donner la température finale très rapidement et celle-ci se maintenait rigoureusement constante pendant toute l'opération.

Il était toutefois difficile d'obtenir des températures variées

principalement celles supérieures à 300°, faute de liquides thermostatiques convenables.

Devant ces difficultés, un autre système de chauffage a été conçu.

Il s'agit d'un four électrique vertical portant deux enroulements chauffants en nichrome (40 watts et 300 watts) dans lequel une chaudière analogue est introduite.

L'enroulement le plus puissant fonctionne en permanence et

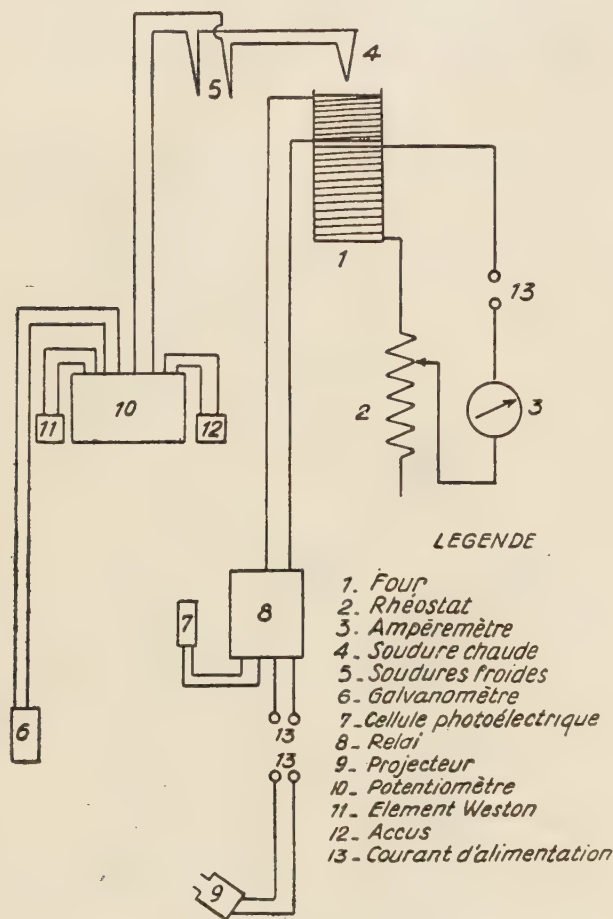


Fig. 4

se trouve réglé au moyen d'un rhéostat de manière à donner seul une température limite inférieure à celle que l'on désire atteindre. Le second enroulement ne fonctionne que par intermittence pour fournir l'appoint de chaleur nécessaire. Ce sont les variations de température de l'huile elle-même qui commandent ce dernier de la manière suivante : Un couple cuivre-constantan plonge dans l'huile et transmet sa force électromotrice à un galvanomètre par l'intermédiaire d'un potentiomètre permettant de régler la déviation du spot. Une cellule photoélectrique est intercalée sur le trajet de celui-ci et actionne un relai commandant l'enroulement supérieur. Le courant ne passe pas lorsque le spot tombe sur la cellule. Le four tend alors à se refroidir, ce qui a pour effet de rétablir le courant, la cellule n'étant plus impressionnée et ainsi de suite.

Cet appareil nous a permis d'obtenir toutes les températures entre 200° et 350° à 1,5° près (fig. 4).

Une fois réglé, sa marche est absolument automatique et ne nécessite aucune surveillance, ce qui est un gros avantage pour les cuissons de longue durée.

Il présente toutefois l'inconvénient d'atteindre sa température de régime lentement.

Enfin, un troisième appareil permet d'effectuer une cuisson rapide à haute température ($300^{\circ} < \theta < 350^{\circ}$) et de recueillir la totalité des produits volatils :

500 gr. d'huile sont placés dans un ballon de deux litres en Pyrex qui est chauffé directement au moyen de deux becs ordinaires. Le bouchon porte les accessoires suivants :

Un thermomètre plongeant dans l'huile permettant de repérer la température de l'huile.

Un tube capillaire plongeant aussi dans l'huile permet de faire passer un courant d'azote à travers la masse.

Les produits volatils sont éliminés par l'intermédiaire d'une colonne Vigreux de petite dimension. Leur température est repérée par un thermomètre placé à son sommet.

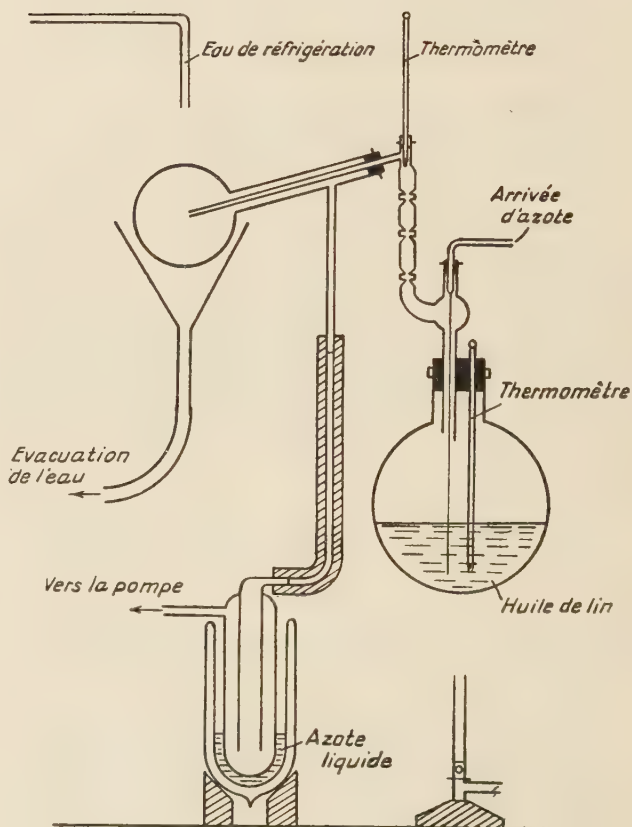


Fig. 5

A la suite de la colonne Vigreux, les vapeurs sont d'abord condensées dans un ballon à distiller arrosé par un courant d'eau. Les portions les plus volatiles sont ensuite retenues par un piège à air liquide (fig. 5).

MODE OPÉRATOIRE ET OBSERVATIONS SUR LA CUISSON DE L'HUILE DE LIN

Les premières expériences ont été faites dans les conditions les plus simples : huile n'ayant subi aucun traitement préalable, chauffage sous gaz inerte à la pression atmosphérique.

100 à 200 cm³ d'huile sont introduits dans la chaudière. L'appareil est ensuite complètement purgé d'air par passage d'un courant d'azote sec pendant 1/4 d'heure avant de commencer le chauffage. L'arrivée de ce gaz n'est pas interrompue pendant toute la durée de l'opération.

Le premier phénomène observable lors de la cuisson est un départ d'eau en faible quantité qui se condense sur les parties encore froides de l'appareil. Ce départ d'eau se produit jusqu'à 150°, puis cesse complètement.

Aucun phénomène remarquable ne se passe jusqu'à 240-250°. A cette température, la couleur de l'huile devient subitement plus claire et à ce moment précis il y a floculation des mucilages qui donnent à l'huile une apparence grumeleuse.

Vers 280°, des vapeurs blanches commencent à envahir tout le dôme de la chaudière. Une partie de celles-ci se condense sur les parois et reflue dans l'huile.

A 295-300°, l'odeur d'acroléine est nettement perceptible, indiquant un commencement de décomposition de l'huile.

La température était stabilisée dans ces essais à 295°.

Le refroidissement s'effectue toujours sous atmosphère inerte.

Au cours de la cuisson, principalement au début, les produits volatils, non entraînés, brunissent fortement sur les parois, un peu au-dessus de la surface libre de l'huile, avant de retomber dans celle-ci et la colorent de plus en plus.

Il est aussi possible d'observer pendant toute la durée du chauffage un dégagement peu abondant, mais constant de fines bulles gazeuses prenant naissance dans la masse de l'huile.

Les gaz de départ colorent fortement le réactif de Schiff dès la température de 150° et contiennent du gaz carbonique décelable par l'eau de baryte.

Les produits volatils entraînés ont une odeur nauséabonde et présentent un caractère acide marqué. Leur condensation totale est assez difficile, un piège à air liquide les arrête complètement. Ces corps préexistent dans l'huile ou proviennent de sa décomposition. Il seront l'objet d'une étude sommaire dans un chapitre suivant. Les durées de cuisson s'échelonnent entre 4 et 7 heures. Les standolies obtenues par ce processus sont troubles et grumeleuses par suite des mucilages coagulés et ont toutes une acidité libre supérieure à celle de l'huile crue (11,3 pour 7 h. de chauffe).

L'augmentation de viscosité est très marquée ainsi que la diminution de l'indice d'iode.

Ces faits sont d'observation courante et ont été signalés par tous les auteurs.

En vue d'obtenir une élimination plus complète des produits volatils qui sont sans aucun doute la cause déterminante de l'augmentation d'acidité des standolies, j'ai essayé d'en favoriser le départ en opérant sous pression réduite. Ces essais ont été effectués dans le même appareil en fermant le robinet d'admission d'azote et en reliant l'autre robinet au vide obtenu soit :

— directement sur une trompe à eau (13-15 mm. Hg) soit

— au moyen d'une pompe à palettes (le piège étant interposé) (1 mm. Hg).

Les résultats ainsi obtenus ont dépassé de loin ce qu'il était permis d'attendre.

Pour un vide de 15 mm. Hg, en opérant simplement comme il vient d'être dit, une standolie cuite 4 h. à 295° ne présente qu'un indice d'acide de 5 contre 4,5 pour l'huile crue.

Les produits volatils ont toujours tendance à se condenser sur le dôme, mais beaucoup plus loin de la surface de l'huile et il est très facile de les chasser par un léger chauffage de la paroi. De toute façon, ils ne charbonnent pas sur celle-ci et ne refluent pas dans l'huile qui conserve une teinte très pâle.

Fait remarquable et que je n'ai pas trouvé dans la littérature : il n'y a pas floculation des mucilages. Ce fait m'ayant tout d'abord surpris, je lui attribuais une cause fortuite. Mais les expériences ultérieures m'ont prouvé qu'il n'en était rien ; ce phénomène est parfaitement reproductible, même en employant des échantillons d'huiles particulièrement riches en mucilages.

En opérant de cette manière, la surface d'évaporation de l'huile par rapport à son volume est faible et en fin de cuisson il y a de fréquents soubresauts.

En vue d'obtenir une régularisation de cette ébullition, j'ai fait arriver un courant d'azote au fond de la chaudière au moyen d'un capillaire et l'emploi d'un vide plus profond (1 mm. Hg) devait permettre une meilleure évacuation des produits volatils.

Dans ces conditions, une standolie cuite 4 h. à 295° n'avait qu'un indice de 2,2 ce qui est particulièrement faible en partant d'une huile d'indice 4,5. Il est aussi remarquable que cette standolie offre une teinte beaucoup plus pâle que l'huile crue.

Les standolies cuites sous vide présentent à température et temps de cuisson égaux une viscosité bien supérieure à celle des standolies ordinaires.

Cette observation, jointe à celle de la diminution de l'indice d'acide m'a amené à pousser le plus loin possible la polymérisation par chauffage prolongé tout en élevant légèrement la température.

A 310°, il est possible d'observer un accroissement rapide de la viscosité sans que la décomposition soit prépondérante. Les mêmes phénomènes se reproduisent, lorsque au bout de 4 h. 1/2 environ, l'augmentation de viscosité est telle que les bulles gazeuses traversent de plus en plus difficilement la masse d'huile qui se prend en masse gélatineuse en quelques instants.

Ce phénomène est en tous points comparable à la gélification de l'huile de bois de Chine et le produit obtenu a des propriétés identiques, principalement la même insolubilité dans tous les solvants. Il est très difficile de le sortir de la chaudière par des moyens mécaniques étant donné sa consistance élastique. La saponification alcoolique ou l'alcoolyse arrivent à solubiliser complètement cette gelée dans l'appareil même.

En vue d'obtenir une polymérisation encore plus rapide, j'ai encore élevé la température de cuisson jusqu'à 360° en employant le troisième appareil.

Dans ces conditions, la gélification se produit en une demi-heure mais la décomposition devient plus importante et porte sur 20,8 % de l'huile.

A 340°, la gélification se produit en une heure et la perte n'est que de 8,4 %.

Conclusions sommaires sur la cuisson de l'huile de lin

En prenant comme critère du degré de polymérisation la viscosité de la standolie, nous pouvons remarquer que :

1° La vitesse de polymérisation est fonction de la température et croît rapidement avec l'élévation de cette dernière ;

2° La décomposition de l'huile a lieu parallèlement à la polymérisation et augmente avec la température.

3° La coloration de la standolie est due principalement au reflux dans celle-ci de composés très sensibles à l'action de la chaleur ;

4° L'emploi du vide permet l'élimination de ces produits, les standolies sont beaucoup plus claires et en même temps l'acidité libre diminue. Il n'y a pas dans ce cas coagulation des mucilages ;

5° Il est possible d'obtenir une huile gélifiée présentant tous les caractères du gel d'huile de bois de Chine.

Modifications facilement observables subies par l'huile

Couleur. — D'une manière générale, les standolies sont plus foncées que l'huile de départ. Toutefois, celles cuites sous vide offrent pour une même durée de cuisson une teinte beaucoup plus pâle. Elles ont toutes une fluorescence verdâtre d'autant plus accentuée que la polymérisation a été plus poussée.

Viscosité. — Elle est toujours supérieure à celle de l'huile crue ; elle peut prendre toutes les valeurs intermédiaires jusqu'à la solidification.

Densité. — La densité de la standolie augmente en fonction de la durée de chauffage. Elle atteint sa valeur la plus élevée juste avant gélification (0,972 au lieu de 0,928 pour l'huile crue).

Indice de saponification. — Il reste sensiblement constant.

Indice d'iode. — Il diminue fortement. Il s'abaisse aux environs de 120 juste avant la prise en masse.

Indice d'acide. — Sa variation dépend du mode opératoire. Il augmente si la cuisson a lieu sous pression atmosphérique. Il diminue au contraire si cette opération est faite sous vide. Cet indice ne peut donc être considéré comme caractéristique de la standolisation de l'huile de lin comme le font beaucoup d'auteurs.

Indice de réfraction. — Il augmente avec la cuisson. Il est de 1,4942 juste avant gélification et de 1,4808 pour l'huile crue.

Tension superficielle. — Elle augmente avec la durée de cuisson (36 dynes/cm. à 20° pour une huile cuite 5 h. à 295° contre 32,2 pour l'huile crue). Les auteurs n'ont pour ainsi dire jamais cité ce fait.

Telles sont les observations courantes qu'il est possible de faire sur les standolies d'huile de lin et ne nécessitant pas un examen approfondi. Ces faits ont été signalés très souvent et bien des chercheurs s'en sont servis pour tirer des conclusions un peu trop hardies quant à la structure chimique réelle des standolies ainsi qu'il a été possible de s'en rendre compte lors de l'étude bibliographique de la question.

Devant de telles divergences et parfois même de telles invraisemblances, j'ai entrepris l'étude systématique de la constitution chimique des standolies d'huile de lin en m'efforçant d'appliquer dans l'ensemble de mon travail les méthodes générales de la chimie organique ; les différents indices de la chimie des huiles étant remis à une place plus modeste, sans pour cela négliger les indications qu'ils peuvent donner.

LA STANDOLISATION EST-ELLE UN PHÉNOMÈNE CHIMIQUE ?

Certains auteurs, tels que Wolff [21] ont nié toute réaction chimique lors de l'épaississement des huiles par la chaleur. Pour eux, ce phénomène serait d'ordre purement colloïdal ; les différentes molécules d'huile s'associeraient pour former des micelles susceptibles d'agrégation par la suite de la cuisson en conduisant à un milieu de viscosité plus élevée et capable de donner comme terme ultime une gelée comparable au gel de silice. Toute réaction chimique est exclue entre les différents constituants de l'huile.

Avant d'aller plus loin, j'ai voulu me rendre compte de la validité de cette assertion.

Si le phénomène avait réellement cette allure, la saponification et l'alcoolyse devraient rompre complètement les aggrégats ainsi formés, car ce seraient les molécules de glycérides, initiaux elles-mêmes qui seraient détruites par la réaction chimique. Les produits de coupure devraient se retrouver identiques à ceux observés par le même traitement de l'huile crue, entre autres les acides ou les esters.

Dans le cas de l'huile de lin crue, j'ai constaté que les acides obtenus après saponification sont facilement distillables sous pression réduite (l'appareil étant préalablement rempli d'azote et un faible barbotage de ce gaz régularisant l'ébullition en vue d'éviter les oxydations possibles) sans que le résidu de l'opération soit supérieur à 2 % de la masse des acides primitifs. J'ai appliqué le même mode opératoire aux acides provenant de diverses standolies.

Dans ce cas, il reste dans le ballon un résidu brun visqueux représentant de 15 à 65 % de la masse mise en œuvre suivant la standolie traitée.

Ce résidu n'est pas distillable sans décomposition sous pression réduite.

Si l'on essaie de le distiller sous 2 mm. Hg, la masse présente dès 250° des signes évidents de décomposition, l'appareil est envahi de vapeurs blanches en même temps qu'un dégagement gazeux s'amplifie avec l'élévation de température à tel point que la pression monte de plusieurs millimètres. Il passe ensuite des liquides très mobiles, en faible quantité, et la masse se gélatinise brusquement vers 350° sans que la distillation puisse être poussée plus loin.

L'appareil est ensuite abandonné au refroidissement sous vide, puis ouvert. Le ballon dégage une odeur piquante rappelant celle de l'acroléine.

Ce fait m'a conduit à penser que la saponification pouvait être incomplète et qu'une partie des glycérides avait pu y échapper.

J'ai donc soumis un résidu de distillation, qui n'avait pas été chauffé au-dessus de 240°, à une saponification prolongée.

20 gr. de celui-ci ont été additionnés de 500 cm³ de potasse alcoolique environ N/2 et l'ensemble porté à l'ébullition pendant 32 heures.

Le produit résultant, après acidification par un excès d'acide sulfurique et addition d'une assez forte quantité d'eau, a été extrait à l'éther. La solution est séchée sur Cl_2Ca . Après avoir chassé le solvant, le produit est de nouveau soumis à la distillation sous vide (2 mm.).

Aucun acide gras ne passe et les mêmes phénomènes se reproduisent si la température du ballon est élevée jusqu'à 350° .

La première saponification avait donc bien porté sur la totalité des glycérides.

Ces faits prouvent donc qu'il y a bien réaction chimique dans le processus de formation des standolies.

CETTE RÉACTION S'EFFECTUE-T-ELLE PAR L'INTERMÉDIAIRE DU RADICAL GLYCÉRIQUE ?

Certains auteurs font jouer à cette partie de la molécule un rôle prépondérant dans la réaction (Salway [17], Kurz [45]).

Il n'est pas possible de le savoir a priori et devant l'insuffisance des preuves apportées par ces auteurs, j'ai repris cette question en faisant varier la nature du produit étudié et les modes d'obtention du glycérol.

Trois échantillons de standolies préparés dans des conditions de température et de pression différentes, mais toujours sous atmosphère d'azote, ont été saponifiés ou alcoolysés.

ÉCHAN- TILLON	TEMPS DE CUISSON	TEMPÉRA- TURE de cuisson	PRESSIION	ÉTAT DE L'HUILE
I	4 heures	310°	4 mm Hg	Huile gélifiée
II	30 minutes	350°	4 mm Hg	Huile gélifiée
III	5 heures	295°	762 mm	Standolie normale

183 gr. de l'échantillon I ont été soumis à l'alcoololyse pendant 24 h. en présence d'éther et d'alcool éthylique contenant 3 % d'acide chlorhydrique dans le ballon même où la standolie a été faite. La plus grande partie des solvants a été ensuite distillée et les esters précipités par environ un litre d'eau. Cette eau est décantée et les esters soumis à 3 lavages consécutifs à l'eau bouillante. Les eaux de lavage sont rassemblées, neutralisées par un léger excès de carbonate de sodium, puis évaporées au bain-marie jusqu'à un volume de 50 cm^3 environ. Les sels minéraux sont précipités par addition de 300 cm^3 d'alcool, séparés par filtration et lavés à l'alcool. Après départ de l'alcool par distillation, le résidu est soumis à la rectification sous vide.

Il a donné 17 gr. de distillat $E_{10}=162^\circ$ et le ballon a pu être amené à sec sans qu'il y ait décomposition.

Ce distillat est incolore, visqueux, miscible à l'eau en toutes proportions. Il s'agit donc bien de glycérol :

$$n_D^{20} = 1,4732. \quad \text{glycérol ; } n_D^{20} = 1,4737.$$

Il est possible d'objecter que l'alcoololyse, mettant en œuvre de l'acide chlorhydrique est susceptible de rompre les liaisons éther-oxyde : $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, qui auraient pu prendre naissance. J'ai donc employé sur les autres échantillons la saponification qu'on ne peut soupçonner d'attaquer un tel système.

223 gr. de l'échantillon II ont été saponifiés par un excès de potasse alcoolique environ N/2. Les acides ont été libérés par addition suffisante d'acide sulfurique ; le sulfate de potassium précipité est séparé du milieu par essorage sur verre fritté et soigneusement lavé à l'alcool. La solution a été diluée par une forte quantité d'eau et les acides lavés plusieurs fois.

Après évaporation, le résidu, entièrement distillable, a donné 21 gr. de distillat : $E_{13} = 169^\circ$, présentant les mêmes caractéristiques que le précédent.

Enfin, l'échantillon III a été soumis à l'action de la potasse aqueuse.

250 gr. de celui-ci ont fourni 24,2 gr. de distillat $E_{14} = 172^\circ$.

Les résultats de ces expériences sont résumés par le tableau suivant :

ÉCHANTILLON	MODE DE TRAITEMENT	POINT D'ÉBULLITION	GLYCÉROL %
I	Alcoololyse	$E_{10} = 162^\circ$	9,28
II	Saponification (KOH + alcool)	$E_{13} = 169^\circ$	9,41
III	Saponification (KOH + H_2O)	$E_{14} = 172^\circ$	9,49

Les pourcentages de glycérol sont légèrement inférieurs à ceux que l'on pourrait attendre théoriquement (10,2 — 10,3) ; toutefois, il ne s'agit pas d'un dosage et j'ai vérifié que par des traitements analogues de l'huile crue le chiffre obtenu est toujours trop faible et toujours voisin de 9,5 %. Ceci provient des pertes inévitables au cours des différentes manipulations.

Nous pouvons donc affirmer que le radical glycérique ne joue aucun rôle dans la réaction conduisant aux standolies. Il n'intervient d'une manière active que dans les phénomènes de pyrolyse amenant une destruction profonde de la molécule.

Les standolies sont encore des glycérides, ce qui était facile à prévoir d'ailleurs par suite des très faibles variations d'indice de saponification, alors que toutes les autres propriétés varient dans les limites considérables.

La clef du problème doit donc se rechercher dans les modifications que subissent les radicaux acides.

ÉTUDE DES PRODUITS DE SAPONIFICATION AUTRES QUE LE GLYCÉROL

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'huile de lin est un mélange complexe de glycérides d'au moins quatre acides. Il peut donc y avoir un grand nombre d'isomères possibles comme constituants de l'huile, principalement sous forme de glycérides mixtes ainsi que l'ont prouvé de nombreux auteurs. Ceci n'est guère une circonstance favorable pour étudier la constitution de composés encore plus complexes comme les standolies.

Mon idée primitive était d'obtenir des glycérides purs à partir de l'huile crue pour les soumettre ensuite à la polymérisation.

C'est un fait bien connu que l'huile de lin en solution

éthérée fixe le brome à basse température pour donner certains glycérides d'acides bromés insolubles dans ce milieu.

En les séparant et en débromant au moyen de la poudre de zinc, il doit être possible d'obtenir des produits de constitution mieux définie que l'huile crue.

Toutefois, cette préparation s'est révélée extrêmement pénible par suite de la structure non cristalline des glycérides bromés, qui se présentent sous l'aspect de graisses blanches particulièrement difficiles à filtrer et à débarrasser de toute impureté. De plus, les rendements sont extrêmement faibles. Après de nombreux essais, j'ai obtenu quelques grammes d'une poudre blanche qui, après plusieurs recristallisations (?) dans le benzène présentait le point de fusion constant de 151°.

Il restait ensuite à rétablir les doubles liaisons en traitant par la poudre de zinc.

En opérant sans solvant la masse prend feu dès que la réaction se déclanche.

En présence de solvant (le dioxane a donné les meilleurs résultats), il est impossible d'obtenir le départ complet du brome; de plus, il est nécessaire de chauffer très longtemps et il n'est donc pas certain que la polymérisation des glycérides régénérés n'ait pas lieu dans de telles conditions.

Ces essais n'ont pas été poursuivis plus loin.

En tenant compte du fait maintenant établi que la réaction se produit par l'intermédiaire des acides, j'ai cherché à les séparer par distillation fractionnée. Cette opération m'a prouvé que cette méthode était illusoire. Une masse relativement importante (1 kg. environ) d'acides d'huile de lin a été préparée et soumise à la rectification sous pression réduite (15 mm.) en atmosphère d'azote. La totalité de ceux-ci est passée dans un intervalle de 2° (230-232°). Il reste au fond du ballon un résidu brun peu important provenant de la polymérisation.

Les points d'ébullition donnés par le traité de Beilstein sont les suivants :

Acide stéarique : $E_{15} = 232^\circ$;

Acide oléique : $E_{15} = 232^\circ 5$;

Acide linoléique : $E_{14} = 228^\circ$;

Acide linoléique : $E_{17} = 230-232^\circ$.

La séparation de l'acide stéarique d'un tel mélange est toujours relativement aisée par congélations successives et essorages à basse température. Elle ne présente guère d'intérêt car cet acide n'a aucune tendance à la polymérisation par suite de la saturation totale.

La séparation des esters éthyliques provenant de l'alcoolyse de l'huile de lin conduit aux mêmes résultats.

Devant les grosses difficultés à obtenir des corps purs, je suis donc revenu à la comparaison de l'action de la chaleur sur l'huile elle-même et sur les esters éthyliques d'alcoolyse de celle-ci, sans séparation des différents glycérides ou des esters éthyliques correspondants.

Bien que n'opérant pas sur des substances définies, cette technique présente l'avantage de conserver au phénomène de standolisation son aspect réel.

ESTERS ÉTHYLIQUES DES ACIDES DE STANDOLIES

L'éthanololyse de l'huile de lin crue est une opération relativement facile à condition d'opérer en présence d'éther qui favorise le contact entre les différentes phases.

Les esters ainsi obtenus sont distillables sous pression réduite sans laisser de résidu appréciable si l'opération est menée rapidement.

En répétant ce traitement sur diverses standolies, les résultats sont différents et les esters ne sont pas entièrement distillables.

J'avais tout d'abord pensé que l'alcoolyse n'avait pas porté sur la totalité de celles-ci, comme le cas s'était déjà présenté sur l'huile crue; mais en augmentant la durée jusqu'à 36 h., j'ai constaté le même résultat et la présence constante d'un résidu indistillable.

Il s'agit donc de corps nouveaux, vraisemblablement des esters, car leur indice d'acide est nul ou très faible et l'indice de saponification relativement élevé.

Préparation des esters

La standolie est additionnée d'environ cinq fois son poids d'alcool « absolu » à 3 % d'acide chlorhydrique gazeux.

Un demi-volume d'éther est ensuite ajouté pour favoriser la dissolution.

L'ensemble est soumis à l'ébullition tranquille sur bain-marie pendant un minimum de 24 heures. Dans de telles conditions, la réaction est totale, même pour des standolies gélifiées. Le liquide est de couleur foncée et présente une fluorescence verte facilement observable.

Comme pour toute alcoolyse le solvant est chassé en grande partie et les esters lavés plusieurs fois à l'eau bouillante jusqu'à disparition de l'acidité. Les lavages à l'eau froide n'éliminent pas complètement l'acide par suite de la viscosité élevée des esters.

Après séchage, ils peuvent être soumis à la distillation.

La distillation à flamme nue est à proscrire, les décompositions étant toujours à craindre en fin d'opération.

La méthode ayant donné les meilleurs résultats consiste à plonger le ballon dans un bain d'huile à 240° et à poursuivre le chauffage jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien (ce qui peut demander jusqu'à 3 h.). Bien entendu, l'appareil est rempli d'azote.

Il est également possible d'entraîner les produits non polymérisés par la vapeur d'eau surchauffée à 260° environ. D'une manière comme d'une autre, la masse se trouve scindée en deux portions bien nettes avec une brusque solution de continuité :

Une fraction distillable ou entraînable.

Un résidu.

Étude sommaire des esters distillables

Quelle que soit l'importance de cette fraction, son point d'ébullition est toujours le même : $E_i = 185-187^\circ$. Il correspond aux esters de l'huile crue. L'indice d'iode est variable, d'autant plus élevé que la fraction est plus importante. L'indice de saponification est à peu près constant et toujours voisin de 180.

Des acides obtenus par saponification, il est possible de séparer un acide solide qui après purification fond à 69°. Il s'agit de l'acide stéarique.

Ces esters sont donc analogues à ceux provenant de l'huile crue.

Leur proportion est variable :

35 % dans le cas d'une standolie gélatinisée I.I. = 102 ;

85 % dans le cas d'une huile chauffée 3 h. 30 à 290° I.I. = 164.

Ces faits sont faciles à expliquer :

Dans le cas d'une huile cuite pendant peu de temps, l'altération a été peu profonde et l'on retrouve, après alcoolyse, la presque totalité des constituants initiaux (indice d'iode élevé). Une standolie fortement polymérisée donnera au contraire une faible quantité de distillat à indice d'iode plus faible, les radicaux polyéniques se trouvant engagés à l'état d'esters indistillables. Pour les autres cas, on observe des chiffres intermédiaires. Exemple :

Standolie cuite 5 h. à 290° ;

Distillable 71 % I.I. = 143 ;

Résidu 29 %.

Étude du résidu indistillable d'alcoolyse

a) *Ce résidu est bien un ester éthylique.* — Tel qu'il est recueilli à la sortie du ballon à distiller, ce résidu présente souvent une acidité libre assez faible qui n'est d'ailleurs pas constante, 4 à 12 environ. Ceci provient, comme j'ai pu m'en rendre compte, de la décomposition des groupes $-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ en $-\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$, sous l'influence de la chaleur.

J'ai donc soumis le produit à une nouvelle estérification par chauffage au bain-marie avec deux fois son poids d'alcool à 3 % d'acide chlorhydrique pendant 48 heures. Les esters ainsi obtenus sont neutres. Leur indice de saponification est en moyenne 181. Leur poids moléculaire calculé d'après ce

chiffre devrait donc être : $\frac{56.000}{181} = 309$. Il est surprenant qu'avec une telle valeur du poids moléculaire ces esters ne soient pas distillables sous pression réduite. Les esters provenant de l'huile crue ont, en effet, un poids moléculaire moyen tout à fait comparable et peuvent être aisément distillés.

Stéarate d'éthyle P.M. 312 E₂ = 182°.

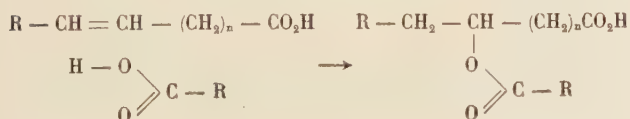
Linoléate d'éthyle P.M. 306 E₃ = 183°.

Nous en verrons l'explication par la suite. Il s'agit en fait de diesters.

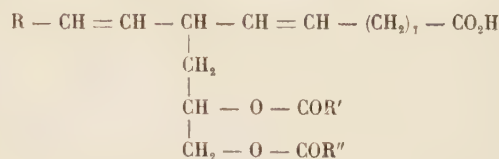
L'alcool est facile à mettre en évidence par saponification aqueuse et rectification. Les fractions de tête passent entre 80 et 85° et donnent un abondant précipité d'iodoforme par action de l'iode et de la potasse.

b) *Ces esters ne contiennent pas de groupes -OH.* — Bien que ceci semble évident à priori, étant donné l'absence d'oxyacides dans l'huile de lin, j'ai toutefois voulu le vérifier d'une manière sérieuse, car Salway et Kurz admettent cette formation implicitement dans leurs hypothèses.

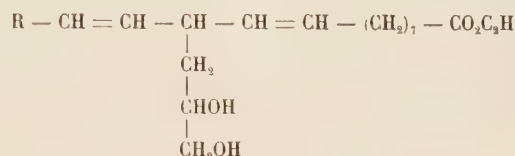
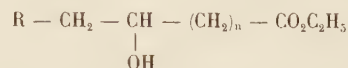
Le premier envisage une formation d'estolide de la manière suivante :



Kurz prétend avoir la formation du complexe



Il est clair que dans un cas comme dans l'autre, de tels composés donneront à l'alcoolyse des esters d'acides alcools



qui doivent se retrouver soit dans les portions distillables, soit dans le résidu.

J'ai donc traité 40 gr. des esters d'alcoolyse d'une standolie parfaitement secs et neutres par une molécule-gramme de bromure d'éthyl-magnésium. Si dans ces conditions il y a des groupes oxydryles libres dans la molécule, il doit y avoir dégagement d'éthane.

Or, cette réaction n'a donné lieu à aucun départ de gaz.

Dans les mêmes conditions, j'ai vérifié qu'un corps hydroxylé très voisin (ricinoléate d'éthyle) donne lieu à un dégagement gazeux tumultueux très important.

Ce test devant être considéré comme le plus sensible pour déceler le groupement -OH, il faut en conclure que les esters distillables ou non ne sont pas porteurs d'hydroxyles, ce qui était prévisible.

c) *Le poids moléculaire des esters indistillables est double de celui des esters de l'huile crue.* — La seule détermination du poids moléculaire par l'indice de saponification conduisait à la valeur moyenne de 309, sans qu'il y ait de grosses variations d'un échantillon à un autre (huile peu ou fortement polymérisée) et cette seule détermination était nettement insuffisante étant donné les propriétés de ces corps. J'ai donc effectué une série de mesures cryoscopiques dans le benzène sur différents échantillons.

En tenant compte des inconvénients de cette méthode, j'ai cherché à les réduire au minimum :

1° Par l'emploi d'une substance parfaitement neutre pour éviter les phénomènes d'association dus aux carboxyles ;

2° Par l'élimination de toutes les impuretés de poids moléculaire plus faible qui ont une action prépondérante sur la dépression du point de congélation.

Les esters polymérisés ont été chauffés 4 h., sous 2 mm. Hg. à 240°, puis soumis à une nouvelle estérification et soigneusement lavés ; séchés 24 h. sur sulfate de sodium calciné, puis toute trace de solvant chassée par chauffage à 100° pendant 3 h. sous vide.

Les valeurs obtenues par divers échantillons varient entre les valeurs extrêmes : 587 et 612.

En faisant varier les concentrations, il n'est pas possible de mettre en évidence de phénomènes d'association. Les valeurs trouvées présentent une certaine dispersion de part et d'autre de la valeur moyenne.

Ceci provient du fait que le thermomètre ne permet d'apprécier au maximum 0°005 et les dépressions observées sont toujours faibles : 0°18 à 0°30 suivant les concentrations. L'erreur relative est donc assez forte, ce qui explique les écarts observés.

Quoi qu'il en soit, il est possible d'en conclure que ces esters ont dans l'ensemble le poids moléculaire double de celui des monomères (calculé : 624 = 2 stéarate d'éthyle, 612 = 2 linoléate d'éthyle).

Ce sont des molécules importantes qu'il n'est pas possible de distiller sous vide sans amener une décomposition profonde par suite de la fragilité à haute température des groupes $-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$. Nous verrons par la suite que ce poids moléculaire se trouve encore justifié par une mesure effectuée sur des hydrocarbures dérivés de ces esters.

La conclusion à tirer de ce fait, venant s'ajouter à la valeur de l'indice de saponification, est que nous sommes en présence de diesters de la forme :



La nature exacte du radical divalent R restant à déterminer.

Autres caractéristiques de ces diesters

Les esters obtenus à partir de l'huile de lin crue ont un indice de réfraction : $n_D^{20,5} = 1,4596$.

Celui des esters polymérisés est : $n_D^{20,5} = 1,4850$.

L'exaltation de cette propriété est particulièrement marquée ; il est d'ailleurs possible de l'observer sur les huiles initiales.

Huile de lin crue : $n_D^{20,5} = 1,4808$.

Standolie cuite 1 heure à 340° : $n_D^{20,5} = 1,4942$.

Ce fait a été signalé depuis longtemps par de nombreux auteurs et je ne fais que le mentionner en accord avec eux.

Dans l'intention de vérifier la présence éventuelle de groupes $-\text{OH}$ dans la molécule, j'ai effectué l'analyse élémentaire de ces esters suivant la méthode de Ter Meulen.

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

C	77,6
H	11,9
O (par différence)	10,5

Les valeurs calculées pour les constituants extrêmes primitifs sont :

Stéarate d'éthyle.	Linoléate d'éthyle.	Ricinélate d'éthyle. (à titre de référence)
C 76,92	C 78,43	C 73,42
H 12,82	H 11,11	H 11,92
O 10,25	O 10,45	O 14,66

La composition centésimale des diesters, en particulier leur teneur en oxygène est donc très voisine de celle des

monoesters non oxhydrylés, ce qui nous conduit à exclure la présence d'un groupement OH dans leur formule.

Ces diesters sont des composés éthyléniques.

L'eau de brome est rapidement décolorée par agitation avec une petite quantité de ceux-ci. Il en est de même pour une solution diluée de permanganate de potassium. L'indice d'iode, mesuré suivant la méthode habituelle, oscille pour divers échantillons entre 96 et 100. Le poids moléculaire de ces corps étant voisin de 620, le nombre de doubles liaisons n'est pas entier (2,2 à 2,4). Ce résultat peut paraître surprenant.

Transformation des diesters non distillables en hydrocarbures éthyléniques distillables

Cette idée m'est venue lors de la recherche du groupement oxhydryle par action du bromure d'éthyl-magnésium. Je me suis aperçu par la suite qu'elle avait été employée avant moi par Barbot [72] sur les produits de condensation de l'huile de ricin.

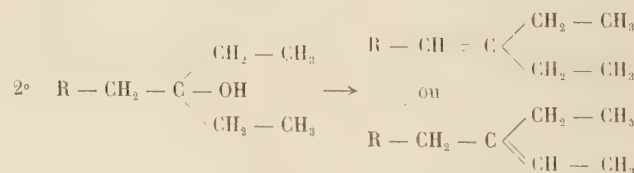
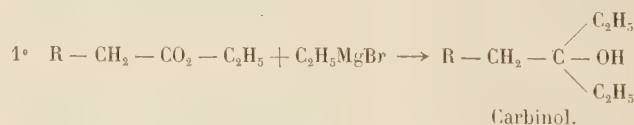
La réaction normale des esters sur les organo-magnésiens conduit aux alcools tertiaires. Ceux-ci sont très sensibles à l'action de la chaleur et conduisent facilement par déshydratation à un carbure éthylénique.

a) *Essai sur les esters éthyliques de l'huile de lin crue.* — J'ai tout d'abord essayé cette méthode sur l'ensemble des esters éthyliques de l'huile de lin crue, en les faisant réagir sur un gros excès de bromure d'éthyl-magnésium (1 molécule d'ester pour 8 molécules de magnésien) pendant 24 heures. La masse résultante, presque solide, est traitée suivant la technique habituelle, et le liquide obtenu soumis à la distillation sous vide.

Il est entièrement distillable : $E_b = 183^\circ-185^\circ$ sans résidu et se présente sous forme d'un liquide mobile presque incolore.

Le point d'ébullition de ces carbures, très voisin de celui des esters, m'a tout de suite fait penser que la réaction ne s'était pas produite ; il n'en est rien, car d'une part le distillat est rigoureusement insaponifiable, et d'autre part, j'ai observé après la distillation une quantité d'eau importante dans le piège à air liquide interposé sur le trajet de la pompe. Cette eau provient de la déshydratation des carbinols au cours du chauffage. Soumis à une nouvelle distillation, les carbures n'abandonnent plus d'eau.

La transformation des esters en hydrocarbures a donc été effectuée en deux stades :



La déshydratation s'effectue déjà partiellement dans la première phase par suite de l'excès de magnésien ; elle est ensuite

totale lors de la distillation et conduit à un mélange de deux carbures isomères. (1)

L'indice de réfraction des carbures ainsi obtenus à partir des esters de l'huile de lin est $n_D^{20.5} = 1.4702$. Aucune autre mesure n'a été effectuée sur eux car ils ne présentent pas d'intérêt pour l'étude de la standolisation et n'ont été préparés qu'à titre de comparaison.

b) *Essais sur les esters polymérisés.* — La même opération a été effectuée sur les esters polymérisés.

75 gr. de diester (0,125 molécule environ) ont été traités par une molécule de bromure d'éthyl-magnésium pendant 24 heures. La masse pâteuse obtenue est décomposée par l'eau glacée chlorhydrique à 10 % ; la solution étherée des carbinols est lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à disparition de l'acidité, séchée sur SO_4Na_2 et l'éther chassé par distillation au bain-marie.

Les dialcools tertiaires ainsi obtenus se présentent sous forme d'un liquide brun, visqueux, d'odeur très particulière.

Ils sont ensuite soumis à la distillation sous pression réduite (3 mm. Hg.) en atmosphère d'azote. Cette opération est accompagnée d'un départ d'eau qui se retrouve dans le piège à air liquide. Les carbures ainsi obtenus sont entièrement distillables, les dernières fractions passant à 300°-305° (2).

Ces carbures ont été soumis à une rectification sous 3 mm. Nous sommes en présence d'un mélange :

15 % passent entre 60° et 275° ;

85 % passent entre 275° et 305° avec maximum vers 290°.

La fraction de tête est un liquide très mobile, odorant et très oxydable. Il suffit de déboucher le tube pour voir s'y développer une coloration brune au bout d'une heure à partir de la surface du liquide.

La deuxième fraction de loin la plus importante, est un liquide visqueux, brun clair, parfaitement limpide, présentant une fluorescence verte rappelant celle des huiles minérales. Ce phénomène est observable même en solution diluée (2 %) dans le benzène et s'exagère sous l'influence des radiations ultra-violettes.

Ces carbures sont donc nettement différenciés de ceux obtenus avec les esters monomères ; tout d'abord par leur point d'ébullition et leurs propriétés extérieures.

L'indice de réfraction présente une valeur nettement supérieure :

$$n_D^{20.5} = 1.4990 \text{ (1,4702 pour les carbures des esters non polymérisés).}$$

De plus, le poids moléculaire moyen de cette fraction mesuré par cryoscopie dans le benzène conduit à la valeur de 607.

Les carbures obtenus à partir des esters dimères doivent avoir les poids moléculaires suivants :

Carbure dérivant de la soudure de deux radicaux linoléiques : $\text{C}_{44}\text{H}_{78} = 604$.

Carbure dérivant de la soudure fictive de deux radicaux stéariques : $\text{C}_{44}\text{H}_{88} = 616$.

(1) Cet inconvénient pourrait être supprimé en remplaçant les groupes éthyl par des groupes phényl, la déshydratation ne pourrait avoir lieu que du côté de la chaîne aliphatique, mais le carbure se trouverait fortement alourdi.

(2) Dans les mêmes conditions, les diesters distillés directement se décomposent profondément et le ballon contient à la fin une masse brune caoutchoutique très importante.

Ce fait vient encore confirmer la valeur du poids moléculaire des esters eux-mêmes.

Les hydrocarbures, de même que les esters et les standolies ne présentent aucun pouvoir rotatoire.

Il est normal de penser que nous sommes en présence d'un mélange de nombreux isomères de masses moléculaires très voisines. Ce fait est dû à deux causes principales :

1° La déshydratation des alcools tertiaires crée la double liaison d'un côté ou de l'autre du carbone porteur de cette fonction.

2° En ne tenant pas compte de l'acide stéarique (1), complètement saturé, il existe au moins 6 possibilités de combinaisons 2 à 2 des 3 radicaux restants.

3° Les modes théoriquement possibles de soudure de ces radicaux acides (chaîne ouverte, cycle du cyclobutane, cycle cyclohexénique, pour ne citer que les principaux), ainsi que leur place dans la molécule, conduisent à un nombre élevé d'isomères.

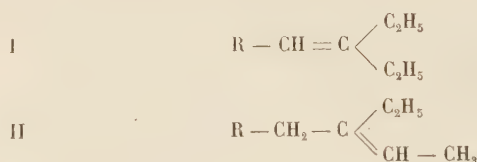
L'indice d'iode mesuré par la méthode habituelle conduit à une valeur relativement faible : I.I. = 133 correspondant à 3,15 doubles liaisons par molécule.

Il ne faut toutefois pas exagérer les conclusions que l'on peut tirer d'un tel résultat. En effet, l'indice d'iode ne correspond à la théorie que dans le cas de composés relativement simples, ne renfermant ni systèmes conjugués, ni cycles. Encore la fixation est-elle souvent malaisée et la plupart du temps incomplète. Il ne faut pas oublier que par suite de son indice d'iode, l'acide éléostéarique fut considéré jusqu'en 1925 comme un acide diéthylénique.

OZONISATION DES ESTERS POLYMÉRISÉS

Bien que les hydrocarbures ainsi obtenus présentent certainement des propriétés plus constantes que les esters eux-mêmes, j'ai préféré ces derniers pour cette opération par suite de la moindre complexité des produits de coupure.

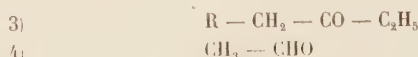
En effet, les carbures sont de la forme



La forme I donnera :



et la forme II :



Il y aurait donc quatre corps indépendamment de ceux pouvant prendre naissance par suite de la nature éthylénique du radical R.

(1) Il peut aussi ne pas être tenu compte de l'acide oléique qui n'a pas tendance à se polymériser.

- Il en résulterait un mélange complexe et les résultats ne pourront être que confus.

Cet inconvénient ne se présente pas sur les esters et les seuls corps obtenus proviendront de la rupture du radical R.

20 gr. d'esters ont été mis en solution dans 200 cm³ de chloroforme et saturés par un courant d'oxygène ozonisé. Le solvant est chassé sous vide au bain-marie (25°). Les ozonides ainsi formés (23 gr. environ) se présentent sous forme d'une gelée visqueuse, orangé clair, d'odeur piquante.

Ils sont ensuite décomposés par un litre d'eau à l'ébullition dans un appareil distillatoire ordinaire dont le ballon récepteur est plongé dans la glace. Les sorties possibles de gaz s'effectuent à travers un barboteur à eau de baryte.

Au début de l'ébullition, l'appareil se trouve partiellement purgé d'air et l'eau se dégage.

Il apparaît un léger précipité ténu de CO₂Ba. Le laveur est changé immédiatement. Il ne se forme plus ensuite de précipité, même en faisant passer un courant d'azote à travers l'appareil. Ce fait nous amène à conclure qu'il n'y a pas dans la molécule de groupements =CH-CH₂-CH= qui sont en général générateurs d'anhydride carbonique dans de telles conditions.

La distillation est arrêtée lorsque 500 cm₃ de liquide environ sont recueillis (durée : 4 h. 30).

Étude du distillat

Ce distillat à réaction acide (présent en très faible quantité) possède une odeur aldéhydique marquée, la réaction de Schiff est positive et rapide. A priori, il ne contient pas d'aldéhydes lourds car il n'est formé que d'une phase aqueuse homogène.

La quantité de combinaison bisulfite obtenue est très faible (1), par conséquent celle d'aldéhydes entraînables à la vapeur aussi.

Recherche du propanal

Cette recherche est justifiée par le fait que nous avons le groupement : CH₃-CH₂-CH = dans l'acide linoléique. Si la double liaison n'a pas été affectée par la polymérisation, nous devons obtenir du propanal CH₃-CH₂-CHO entraînable à la vapeur et soluble dans l'eau.

Le distillat neutralisé est à son tour distillé. Les parties volatiles sont recueillies dans un petit ballon fortement réfrigéré, la distillation étant arrêtée peu après le passage des premières gouttes d'eau.

Un traitement consécutif à la phénylhydrazine a donné une faible quantité de substance huileuse, qui séparée et chauffée vers 180-200° en présence de ZnCl₂ n'a pas dégagé l'odeur du scatol.

Cette réaction étant particulièrement sensible, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas d'aldéhyde propionique.

Un autre aldéhyde dont nous aurions pu attendre la présence, était l'hexanal provenant d'un radical linoléique par rupture de la chaîne en 12-13. Ce corps devrait se trouver en proportion relativement forte par suite de son poids molé-

culaire plus élevé et être facilement observable, étant insoluble dans l'eau. Or, dans toutes les opérations effectuées, il ne se trouve pas de produit insoluble dans l'eau en quantité suffisante pour en conclure à une formation intéressante d'aldéhyde hexylique.

Les acides contenus dans le distillat ont été neutralisés exactement (48 cm³ HONa $\frac{N}{10}$ pour 500 cm³ de distillat) et l'ensemble évaporé à sec.

Le mélange de sels ainsi obtenu s'est révélé contenir un radical d'aldéhydo-acide.

Il colore instantanément le réactif de Schiff à l'état sec ou en solution. L'acidification donne une huile d'odeur très spéciale qui fournit aussi cette réaction.

Par suite du peu de substance, qui de plus a toutes chances d'être un mélange, il n'a pas été possible de mettre en évidence dans ce distillat les corps que nous pouvions nous attendre à rencontrer et les quantités des autres sont par trop faibles pour en tirer une conclusion utile. La seule chose que nous puissions affirmer avec certitude est que les chaînes carbonées des radicaux acides ont subi de profondes modifications dans la partie opposée au carboxyle.

Étude du résidu non entraînable à la vapeur

Si la fraction entraînable à la vapeur est pour ainsi dire inexistante, il n'en est pas de même du résidu qui représente la presque totalité de la substance traitée sous forme d'une huile jaunâtre.

Ce mélange de corps (aldéhydes lourds et aldéhydo-esters) n'est pas séparable tel quel car les corps qu'il contient sont trop sensibles à l'action de la chaleur. La formation de dérivés cristallisés donnerait un mélange et le problème ne serait pas résolu.

La fonction aldéhyde sera donc transformée en fonction acide et après estérification il sera possible d'effectuer une distillation fractionnée.

J'ai adopté la méthode d'oxydation par l'oxyde d'argent sur une fraction et l'oxydation permanganique en solution alcaline sur une autre. Les résultats se montrent identiques, la seconde méthode risquant toutefois de poursuivre l'oxydation plus loin qu'on ne le désire.

Après séparation des précipités minéraux, la liqueur est acidifiée, les acides extraits à l'éther sont ensuite estérifiés par chauffage au bain-marie pendant 24 h. avec 5 fois leur poids d'alcool éthylique à 3 % de ClH.

Les esters sont séparés, séchés et soumis à une rectification sous pression réduite (10 mm. Hg.).

Il passe une fraction importante (environ 4 gr.) entre 160°-170°.

La distillation n'est pas poussée plus loin, le résidu brun contenu dans le ballon donnant des signes manifestes de décomposition.

Ce distillat est constitué selon toute vraisemblance par de l'azélate de diéyle (E_{7,5} = 148°7, E₁₅ = 175°).

Il a été saponifié. L'acide obtenu fond après 3 cristallisations dans l'alcool à 104° (acide azélaïque F = 106°).

Son équivalent de neutralisation observé est 587. Calculé pour l'acide azélaïque : 595.

La présence de cet acide est donc certaine.

Il ne peut provenir que de la présence dans les esters poly-

(1) La série d'observations rapportées a nécessité en réalité plusieurs ozonolyses par suite des faibles quantités de matière première dans le distillat.

mérisés d'une double liaison en position 9-10 à partir du carboxyle = $\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$.

Cette liaison ne prend donc pas une part active à la polymérisation des acides linoléiques et linoléniques (Ce fait est à rapprocher de la valeur de l'indice d'iode des diesters).

Le résidu indistillable important de cette opération est certainement constitué par les corps, vraisemblablement cycliques, provenant de la modification profonde avec soudure du reste des chaînes linoléique et linolénique.

Leur constitution sera déterminée par un autre moyen.

Résumé de l'étude des esters d'alcoolyse de standolies

J'ai montré que :

1° Ces esters sont scindables en deux fractions nettement différenciées : une fraction distillable analogue aux esters de l'huile crue, une fraction indistillable ;

2° La fraction indistillable est constituée par des diesters provenant de la soudure de deux radicaux acides ;

3° Ces diesters ont sensiblement même indice de saponification et même composition centésimale que les monoesters de l'huile crue ;

4° Leur poids moléculaire est en moyenne double des monoesters de l'huile crue et leur indice de réfraction nettement plus élevé ;

5° Ils ne contiennent pas de groupes -OH libres ;

6° Ils sont transformables en hydrocarbures éthyléniques entièrement distillables par action des organo-magnésiens. Le poids moléculaire de ces carbures confirme celui des diesters ;

7° L'ozonisation des diesters ne conduit pas, sauf pour l'acide azélaïque, aux corps que l'on serait en droit d'attendre normalement de produits qui n'auraient pas subi de modification dans le nombre et la position des doubles liaisons des corps primitifs (CO_2 , aldéhydes propionique et hexylique).

ÉTUDE DES ACIDES DE STANDOLIES

Les standolies sont saponifiables ainsi que l'huile crue et leur indice de saponification présente la même valeur que pour cette dernière.

Les acides ainsi obtenus ont des propriétés complètement différentes de ceux provenant de l'huile crue.

Mode de préparation de ces acides

La saponification d'une standolie par une solution aqueuse de soude ou de potasse est une opération difficile à mener à bien par suite du mauvais contact entre les deux phases dû à l'insolubilité des sels formés dans l'excès d'alcali. Le mieux est d'opérer dans ce cas à chaud avec une agitation violente.

Devant cette difficulté, il est préférable d'opérer en milieu alcoolique et à chaud. Les sels formés sont entièrement

solubles dans ces conditions, même en présence d'un gros excès d'alcali, et la réaction est totale en peu de temps ; une bonne agitation favorise aussi la réaction. Après refroidissement, la masse acidifiée par un excès d'acide sulfurique environ $\frac{N}{2}$ est diluée dans une grande quantité d'eau qui amène

la précipitation des acides et la dissolution des sels minéraux.

Les acides sont décantés et lavés plusieurs fois par agitation avec de l'eau bouillante ; le lavage à l'eau froide étant insuffisant par suite de leur forte viscosité.

Ils sont ensuite séchés directement sur sulfate de sodium calciné ou mieux en solution étherée sur chlorure de calcium. Ces acides de standolies se présentent sous forme d'un liquide brun, plus ou moins visqueux suivant le degré de cuisson de l'huile et laissant déposer avec le temps une certaine quantité de produit cristallisé.

La coloration brune semble être inhérente à la nature même de ces acides. Les essais de décoloration par les méthodes courantes, en traitant soit les acides en solution alcoolique par le noir animal, soit leurs sels en solution aqueuse par le noir végétal n'ont abouti à aucun résultat si ce n'est l'absorption totale des produits traités.

Un traitement direct par une terre adsorbante n'a pas donné de résultat appréciable.

Le traitement des acides en solution alcoolique par l'eau oxygénée conduit à des produits légèrement plus clairs, mais il n'est pas sûr que dans ce cas, il n'y ait pas début de réaction.

Ces acides seront donc étudiés sans décoloration préalable.

Nous sommes en présence d'un mélange

En vue de séparer les constituants éventuels, un premier essai de distillation sous pression réduite (5 mm. Hg.) a été effectué sur environ 50 gr. d'acides bruts.

Il est possible d'observer les phénomènes suivants :

Les premières fractions passent vers 130-135° ; il ne s'agit là que de quelques gouttes et la température monte rapidement à 212-214°, où elle se stabilise.

Il passe à ce moment des liquides très peu colorés qui abandonnent par refroidissement un solide blanc qui cristallise déjà dans le réfrigérant. La distillation se ralentit de plus en plus malgré la poursuite du chauffage sans que la température monte et arrive à cesser complètement. Elle ne reprend que lorsque la masse résiduaire commence à subir une décomposition très nette, marquée par l'apparition de fumées blanches. Le distillat qui passe alors est constitué par des liquides très mobiles jaune verdâtres, en même temps qu'on observe un dégagement gazeux appréciable ; la température monte jusque vers 300° et le résidu se prend brusquement en une masse brune, solide et caoutchoutique sans qu'il soit possible de pousser la distillation plus loin.

Ce résidu est soluble à chaud dans la potasse alcoolique et par acidification il redonne une masse visqueuse. Il est très difficilement soluble dans la potasse aqueuse.

La conclusion à tirer de cette expérience est la suivante : la première partie de la distillation est une opération normale laissant un résidu décomposable par la chaleur.

Ainsi traité le résidu a subi des altérations profondes qui ont certainement modifié sa structure. Il est nécessaire d'opérer autrement sous peine d'obtenir des résultats non utilisables.

Deux méthodes permettent une séparation nette des acides polymérisés et des monomères sans altération.

1° La distillation sous pression réduite en atmosphère inerte à condition de chauffer le ballon par l'intermédiaire d'un bain d'huile porté à 240° ;

2° L'entraînement par la vapeur d'eau surchauffée à 270°.

Dans un cas comme dans l'autre, il est possible de scinder l'ensemble en deux fractions bien distinctes avec solution de continuité entre elles, à savoir :

- a) Une fraction distillable ou entraînable ;
- b) Un résidu.

Étude de la fraction distillable

Celle-ci est constituée principalement par les acides normaux de l'huile de lin ayant échappé à la polymérisation et par une faible quantité d'acides inférieurs provenant de leur décomposition thermique. Ces derniers ne représentent qu'une très petite partie de l'ensemble.

Cette fraction se prend en masse par refroidissement et par essorage il est possible de séparer un acide solide identifiable à l'acide stéarique ($F = 69^\circ$).

Le reste est constitué par des acides liquides faiblement colorés. Ces acides sont éthyléniques ; l'indice d'iode est très variable, d'autant plus élevé que la fraction est plus importante ; il s'élève également après élimination de l'acide stéarique.

Fait remarquable, ces acides fixent le brome très facilement en solution étherée, mais ne donnent pas le précipité caractéristique d'hexabromures que fournissent les acides de l'huile crue. Il en est de même en solution dans l'éther de pétrole. Ces deux faits semblent donc prouver que malgré l'identité de leur point d'ébullition, ces acides ne sont pas rigoureusement les mêmes que ceux de l'huile crue.

D'une manière générale, leur indice d'iode global est toujours supérieur à 100, même si la standolie a été amenée à la gélification, ce qui prouve que nous sommes en présence d'acides plus insaturés que l'acide oléique et qui ont échappé à la polymérisation.

Comme dans le cas des esters, l'importance de cette fraction dépend essentiellement du traitement thermique de l'huile. Elle correspond à 35 % de la masse des acides totaux pour une standolie gélatinisée et 85 % de la masse des acides totaux pour une standolie cuite 3 h. $\frac{1}{2}$ à 295°. Son indice d'acide est sensiblement constant et compris entre 195 et 200 comme pour les acides de l'huile crue.

Une étude approfondie de ces corps ne semble donc pas s'imposer pour expliquer la structure de la standolie elle-même, car il s'agit d'acides analogues à ceux de l'huile elle-même. Il en est tout autrement du résidu polymérisé indistillable.

Étude des acides polymérisés

1° Ces corps sont bien des acides.

En effet, il est possible de les dissoudre dans une solution de carbonate de sodium avec effervescence et de les précipiter par acidification.

2° Leur indice d'acide est variable dans certaines conditions.

Il est possible de remarquer que la consistance de ce résidu

brun visqueux est très variable suivant les opérations. L'indice d'acide mesuré, par la méthode habituelle, conduit à une série de valeurs comprises entre 195 pour les moins visqueux et 137 pour des produits presque solides. Il semble donc y avoir corrélation étroite entre l'acidité libre de ces produits et leur viscosité.

Cette observation étant pour le moins curieuse et n'ayant pas été signalée, j'ai voulu me rendre compte si cet indice d'acide présentait des variations analogues en le mesurant par la technique normale de la saponification.

Dans ce cas, l'indice observé est nettement plus élevé que l'indice d'acide ordinaire, sauf pour ceux ayant une valeur de 195 ; pour eux, l'indice de saponification a la même valeur que l'indice d'acide.

Pour des indices d'acides inférieurs et jusqu'à 170 environ, l'indice de saponification est aussi égal à 195.

Enfin, si l'indice d'acide est inférieur à 170, l'indice de saponification reste supérieur, mais a une valeur inférieure à 195. Exemple : à un indice d'acide de 143 correspond un indice de saponification de 177.

Les conclusions à tirer de ces observations sont les suivantes :

S'il y a une différence aussi nette entre ces deux acides, c'est qu'une partie des carboxyles libres disparaît pour entrer en combinaison, car ils se retrouvent par saponification.

Cette réaction ne peut être qu'une anhydridation ou une lactonisation.

La première est la plus vraisemblable, ces acides ne portant pas de fonction alcoolique. La lactonisation par cyclisation sur une double liaison pour donner une lactone semble aussi peu probable. D'après le résultat de l'étude précédente des esters, ces corps sont des diacides supérieurs et peuvent donner facilement des polyanhydrides linéaires de la forme :



par exemple.

Les propriétés physiques observées, principalement la viscosité de ces produits est bien en accord avec une telle structure qui conduit rapidement dans ce cas à un poids moléculaire élevé.

Le cas d'un indice de saponification inférieur à 195 ne peut s'expliquer que par une décarboxylation partielle de ces acides au cours du chauffage ; la réaction d'anhydridation a lieu également.

Il est possible de se rendre compte d'après ces observations à quelles erreurs on s'expose en recherchant le poids moléculaire de tels composés par cryoscopie ; à fortiori s'ils n'ont pas été préalablement débarrassés des acides non polymérisés. Malheureusement, de nombreux auteurs s'en sont tenus à de telles mesures pour expliquer le phénomène de standolisation.

La différence entre l'indice d'acide et de saponification peut être supprimée si les acides sont préparés par la voie détournée suivante :

a) La standolie est alcoolysée pour transformer les glycérides en esters éthyléniques.

b) Les esters non polymérisés sont éliminés par entraînement à la vapeur surchauffée ou par distillation sous pression réduite.

c) Les esters indistillables sont saponifiés et les acides libérés par acidification.

Les acides ainsi obtenus offrent des propriétés plus cons-

tantes : l'indice d'acide est égal à l'indice de saponification et il est toujours voisin de 195 ; il n'y a plus de différence entre les viscosités de produits dérivant d'échantillons différents.

3° L'indice d'acide est insuffisant pour déterminer leur grandeur moléculaire.

Si nous ne tenons compte que de celui-ci pour déterminer le poids moléculaire, nous arrivons à la conclusion suivante :

La masse moléculaire calculée doit être théoriquement :
$$\frac{56.000}{195} = 287.$$

Il est manifestement évident que ce chiffre ne correspond en rien à la réalité, car un tel corps devrait être facilement distillable sous pression réduite ou entraînable à la vapeur surchauffée. Or, ce corps ne fait que subir une décomposition active si on essaie de le distiller et il se transforme brusquement dans le ballon en une masse caoutchoutique, sans doute formée de polyanhydrides à très gros poids moléculaire.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie n'est pas à envisager pour deux raisons principales :

a) Nous sommes en présence de composés renfermant des groupes -COOH donc aptes à former des associations moléculaires ;

b) Quel que soit le mode de préparation, il peut quand même subsister des impuretés à masse moléculaire plus faible venant fausser les mesures.

Les acides ont donc été transformés en esters éthyliques par 30 h. d'ébullition en présence d'un excès d'alcool à 3 % de ClH.

Le mode de préparation est identique à celui déjà indiqué pour ces esters.

L'indice de saponification de ceux-ci est de 179.

Leur poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène est égal à 600 aux erreurs d'expérience près.

Ils sont également transformables en hydrocarbures entièrement distillables dont le poids moléculaire confirme celui des esters.

Ces acides n'ont donc pas un poids moléculaire de 287 mais $287 \times 2 = 574$.

Ils doivent donc porter deux groupes carboxyles par molécule pour avoir l'indice d'acide observé. Ceci explique l'impossibilité de leur distillation et leur facile anhydridisation.

La formation d'acides trimères envisagée par Kurz est à rejeter définitivement, car nous devrions observer la formation d'hydrocarbures plus lourds que ceux qui ont été obtenus.

Ces acides ne peuvent provenir que de la soudure de deux radicaux acides de glycérides.

Ces acides sont éthyléniques, ils fixent le brome et décolorent le permanganate dilué. Leur indice d'iode est compris suivant les échantillons entre 98 et 105, ce qui correspond à 2,3 à 2,4 doubles liaisons par molécule. Il ne saurait être question de pouvoir tirer d'autres conclusions de la mesure des indices quant à la structure même de ces corps. L'étude de ces acides se poursuivra donc par un examen de leurs produits de coupure par oxydation.

Ozonolyse des acides polymérisés

Cette opération a été effectuée dans des conditions tout à fait analogues à celle portant sur les esters correspondants.

Il est toutefois nécessaire de changer le solvant car les

ozonides formés sont insolubles dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone et obstruent rapidement le tube abducteur d'oxygène ozonisé. L'emploi de l'acide acétique cristallisable supprime cet inconvénient.

Pour le reste de l'opération, se reporter à l'étude des esters.

Les résultats sont en tous points concordants.

Le seul produit isolable avec certitude est de l'acide azélaïque à l'exclusion de composés plus légers.

Il reste un résidu important comme dans le cas des esters.

Aucun renseignement complémentaire concernant la structure de ces acides ne peut être obtenu par cette méthode.

Oxydation des acides polymérisés

Un premier essai a été fait au moyen de l'acide nitrique umant. Dans une capsule de 2 l. environ, on traite 50 gr d'acide par 100 cm³ d'acide nitrique fumant à froid. La masse des acides vire subitement au rouge vineux en même temps qu'il y a accroissement de leur viscosité. L'attaque ne se fait qu'en chauffant à 60° avec dégagement intense de vapeurs nitreuses.

L'acide nitrique disparaît peu à peu et il est nécessaire de le remplacer au fur et à mesure.

Au total, 500 cm³ d'acide nitrique fumant ont été ajoutés. La solution est à ce moment complètement homogène, l'oxydation semble assez profonde.

L'ensemble a été ensuite additionné d'eau ; il en résulte une précipitation immédiate d'une masse plastique jaunâtre qui a été épuisée, à plusieurs reprises par de l'eau bouillante pour en séparer tous les éléments solubles dans ce liquide.

Ces différentes fractions sont réunies, concentrées fortement et abandonnées à la cristallisation. Les quantités de cristaux incolores ainsi formés sont extrêmement faibles, de l'ordre du décigramme ; il est possible de les séparer et de les sécher.

L'indice d'acide de ces cristaux est élevé : 688 dans un premier cas ; 871 pour des acides obtenus de la même manière mais pour une oxydation plus poussée.

Nous sommes donc là en présence de diacides provenant de l'oxydation des chaînes portant les carboxyles. Leur faible quantité et leur indice de neutralisation élevé peut s'expliquer par la violence de la réaction d'oxydation qui doit se poursuivre jusqu'au gaz carbonique en laissant inaltérée une faible quantité de produits intermédiaires.

Il n'a pas été possible d'isoler de corps bien définis de la fraction insoluble dans l'eau qui est une masse brunâtre résinoïde.

Celle-ci n'est que partiellement soluble dans l'alcool et le benzène ; aucun produit cristallin ne se dépose par départ de ces solvants. Il est possible d'obtenir ainsi un liquide épais, rougeâtre, ayant une forte odeur nitrée aromatique qui s'exagère par chauffage tandis que le corps noircit avec dégagement de vapeurs nitreuses.

La nitration des composés aliphatiques étant une opération difficile, il est probable que nous sommes là en présence de dérivés aromatiques. Les portions insolubles semblent être constituées par des produits non attaqués.

L'isolement de corps bien définis provenant de cette oxydation étant particulièrement pénible, sinon impossible, l'oxydation nitrique a été définitivement abandonnée sans être poussée plus loin et remplacée par l'oxydation permanganique.

Oxydation permanganique des acides polymérisés

Cette méthode a nécessité de longs tâtonnements pour conduire à des produits caractéristiques bien définis.

Après de nombreux essais, le mode opératoire suivant a été adopté :

100 gr. d'acides polymérisés sont mis en solution dans 500 cm³ d'acétone.

Le permanganate est ajouté par fractions de 20 gr., d'abord à froid. Il se forme très vite un précipité visqueux et il est nécessaire d'agiter fortement.

Le ballon est ensuite porté sur bain-marie et l'oxydation se poursuit à la température d'ébullition de l'acétone.

Chaque portion de permanganate est ajoutée lorsque la solution est complètement décolorée.

L'addition est arrêtée lorsque la solution ne se décolore plus par ébullition prolongée. Ceci se produit lorsque 120 gr. de permanganate ont été ajoutés.

L'acétone est séparée par filtration et le résidu lavé jusqu'à disparition de coloration de l'acétone de lavage.

Celle-ci est ensuite décolorée par un courant de gaz sulfureux et distillée.

Il n'est pas possible de mettre en évidence dans ce distillat d'acétone, la présence d'un autre corps organique. Les acides provenant de l'oxydation se trouvent, sans aucun doute, à l'état de sels de potassium dans le résidu pâteux contenant les oxydes de manganèse.

Ce résidu est traité par l'eau bouillante sous agitation ; il se désagrège facilement et les oxydes sont de nouveau filtrés.

La solution ainsi obtenue est d'un brun très foncé.

Les oxydes de manganèse sont ainsi lavés quatre fois, la solution passe alors incolore.

Après concentration, les acides sont libérés par un excès d'acide sulfurique ; ils constituent une masse brune visqueuse à la surface de la solution qui est ensuite épuisée à l'éther.

Après avoir chassé le solvant, ces acides sont estérifiés par chauffage au bain-marie pendant 24 h. avec environ dix fois leur poids d'alcool éthylique à 3 % de ClH.

Les esters sont séparés suivant la méthode habituelle et soumis à la distillation, d'abord à la pression atmosphérique, puis sous pression réduite.

La distillation à la pression normale a été poussée jusqu'à ce que la température du liquide du ballon s'élève à 180°. Cette opération n'a pas donné de résultat, aucune fraction n'étant distillable dans ces conditions.

Au contraire, la distillation sous 15 mm. Hg. a fourni une fraction importante entre 170 et 180° constituée par de l'azélate de diéthyle. L'acide obtenu à partir de celui-ci fondait à 105°. Cette opération n'a pas été poussée plus loin ; la conclusion qui s'impose est que cette oxydation en milieu acétonique a porté principalement sur les doubles liaisons en respectant les chaînes saturées.

Les renseignements obtenus confirment l'ozonisation mais ne donnent pas de nouveaux éléments.

Le résidu très important de cette distillation constitué par des esters à poids moléculaire élevé a été saponifié par une solution de soude en excès et maintenu à l'ébullition jusqu'à élimination totale de l'alcool.

Sur la solution de sels ainsi obtenue une nouvelle oxydation a été effectuée de la manière suivante :

Le permanganate finement pulvérisé est ajouté par fractions de 20 gr. à la solution maintenue à une température d'environ 40° et fortement agitée.

En tout, 140 gr. de permanganate ont été introduits pour 65 gr. d'esters éthyliques non saponifiés.

Les acides ont été ensuite libérés suivant la même technique ; ils présentent la forte odeur caractéristique des termes inférieurs.

Une partie de la couche visqueuse surnageante a été séparée en vue d'y rechercher la présence éventuelle d'acides aromatiques tandis que le reste est épuisé à l'éther et soumis à une nouvelle estérification.

Recherche du noyau aromatique

Cette recherche est justifiée par le fait que de nombreux auteurs admettent la soudure de deux radicaux acides par formation d'un cycle cyclohexénique, sans toutefois donner aucune preuve catégorique de ce fait. Kuhn et Deutsch ont montré d'autre part que la réaction ne s'en tient pas là si le cycle présente des chaînes latérales non saturées ; celles-ci se saturent au détriment du noyau qui devient benzénique. De plus, l'obtention probable de dérivés nitrés au cours de l'oxydation nitrique laisse présumer la présence d'un cycle aromatique.

Etant donné la complexité des produits d'oxydation permanganique, il ne faut pas compter isoler les acides cycliques à l'état de pureté.

Il sera toutefois facile de les décarboxyler par chauffage en présence d'un excès de chaux sodée pour obtenir le carbure correspondant. Dans les mêmes conditions, les acides aliphatiques donneront surtout des cétones.

Mode opératoire

Les acides visqueux (10 gr.) sont enrobés dans un gros excès de chaux sodée pulvérisée (50 gr.), triturés jusqu'à obtention d'un milieu suffisamment homogène et chauffés progressivement dans un ballon à distiller en recueillant les produits volatils.

Il y a d'abord dégagement d'eau provenant de la chaux sodée, et très vite, il apparaît des produits liquides qui passent au début presque incolores. Ils sont jaunes verdâtres et beaucoup plus visqueux vers la fin. Leur volume est de 4,2 cm³. Leur odeur ne permet pas d'y caractériser avec sûreté un carbure aromatique.

La distillation d'une si faible quantité ne permettra pas non plus d'obtenir une séparation nette.

Le fractionnement a été effectué par entraînement à la vapeur. 0,5 cm³ d'un liquide mobile, très légèrement jaune sont ainsi recueillis.

Cette fraction est susceptible de contenir les carbures cherchés qui seront mis en évidence par transformation en amine qui sera diazotée et copulée avec un phénol. Seul un composé aromatique sera capable de donner une telle réaction.

Le distillat est décanté, nitré à basse température pendant 15 minutes. Le dérivé nitré, ainsi obtenu, a une odeur rappelant celle du nitrotoluène.

Après lavage, il est réduit par le mélange Sn+ClH pendant une heure.

L'amine est ensuite déplacée par un gros excès de soude et entraînée à la vapeur.

Il surnage dans le ballon récepteur quelques gouttes huileuses de celle-ci, la réaction du milieu est franchement alcaline et l'odeur bien caractéristique d'une amine aromatique.

Par addition d'acide chlorhydrique en léger excès les gouttes se dissolvent complètement pour donner une solution parfaitement limpide.

Celle-ci est ensuite traitée avec précaution par une solution de nitrite de sodium à basse température, la solution jaunit immédiatement, aucun dégagement gazeux n'est observable.

L'addition de β -naphtol en solution sodique amène la précipitation immédiate d'un colorant rouge sang, qu'il est possible d'extraire complètement par l'alcool butylique qui prend à son tour la belle coloration rouge.

Cette série de réactions prouve, d'une manière certaine, que nous sommes là en présence d'un composé benzénique dont le squelette ne peut provenir que de la condensation entre les chaînes carbonées des monoacides éthyléniques provenant des glycérides. Une nouvelle preuve de la présence d'un cycle benzénique sera donnée par la suite de cette étude.

Identification des acides obtenus au cours de cette deuxième opération

L'ensemble des produits de la réaction est épuisé à l'éther puis estérifié suivant la méthode habituelle.

Les esters sont ensuite rectifiés sous pression atmosphérique jusqu'à 215°.

Les fractions suivantes ont été isolées :

I 80°-125°.

II 125°-180°.

III 180°-215°.

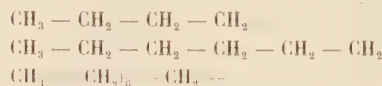
La fraction I est peu importante : 0,3 cm³ environ. Elle est constituée principalement par du butyrate d'éthyle dont elle a l'odeur caractéristique. Les acides obtenus après saponification sont liquides et ont l'odeur intense de l'acide butyrique. L'indice de neutralisation observé est de 557 (calculé : 549).

La fraction II plus importante (3,4 cm³) ne contient pas d'ester valérianique. Les acides obtenus n'ont pas cette odeur si caractéristique de l'acide correspondant ; la valeur de l'indice de neutralisation confirme l'absence de celui-ci : 486 (calculé pour CH₃(CH₂)₃CO₂H : 549). Au contraire, cette propriété, ainsi que l'odeur, indique la présence d'acide caproïque (indice de neutralisation calculé : 482). La plus grosse partie de cette fraction était d'ailleurs passée à la distillation à partir de 172°. Traité par une solution d'acétate de zinc, cet acide donne un précipité abondant.

Dans la fraction III (1,3 cm³), il est possible de mettre en évidence de l'acide caprylique. Indice de neutralisation mesuré : 394, calculé 388.

La distillation n'a pas été poussée plus loin et le résidu de cette opération est encore très important.

De ces résultats, il est possible de conclure à la présence des chaînes suivantes dans la molécule des acides polymérisés.



Aucun des acides obtenus n'est éthylénique, fait qui n'a rien de surprenant. D'autre part, ces acides ne peuvent provenir d'une rupture à l'emplacement d'une double liaison, car il aurait été possible de mettre ces corps en évidence lors de l'ozonolyse.

Oxydation totale

Cette opération a été effectuée sur le résidu en vue de mettre en évidence la présence d'acides benzène-carboniques par coupure de toutes les chaînes latérales pouvant subsister autour du noyau. Le noyau benzénique étant particulièrement résistant à l'oxydation, celle-ci a été menée énergiquement.

42 gr. de résidu d'oxydation précédente sont mis en solution dans un gros excès de soude et oxydés à 80° par addition de quatre portions de chacune 50 gr. de permanganate finement pulvérisé. La réaction est terminée au bout de 2 heures.

Après séparation et lavage des oxydes de manganèse la solution est presque incolore, contrairement aux opérations précédentes.

L'acidification de celle-ci après concentration, amène un dégagement gazeux considérable de gaz carbonique, prouvant que l'oxydation a été poussée très loin.

La solution est ensuite épuisée à l'éther. Une partie très faible des acides ainsi obtenus cristallise dans la masse.

Par essorage, il est possible d'isoler environ 0,08 gr. de cristaux impurs. Ceux-ci chauffés dans un tube à essais se subliment en fines aiguilles sur les parois de ce dernier.

Récoltés et chauffés avec de la résorcine et du chlorure de zinc, ils donnent après addition de soude la fluorescence verte intense de la fluorescéine. La présence de cet acide sublimable donnant la réaction de la fluorescence, parallèlement à l'obtention déjà citée d'un colorant azoïque, prouve d'une manière suffisante la présence d'un cycle benzénique dans la molécule des acides polymérisés extraits des standolies.

Cette réaction de la fluorescéine étant particulièrement sensible, il est aussi possible de l'observer directement sur les acides eux-mêmes de la manière suivante :

6 gouttes d'acides provenant d'une standolie (il n'est pas nécessaire de séparer les acides non polymérisés) sont chauffées dans un tube à essais avec 3 cm³ d'acide sulfurique concentré jusqu'à mousses noirâtres envahissant tout le tube. Dans ces conditions, il se produit une oxydation partielle des acides, l'odeur d'anhydride sulfureux est assez forte.

Après refroidissement, 0,5 cm³ environ de cette liqueur noirâtre sont chauffés avec une petite quantité de résorcine pendant 1 min. sans former de mousses.

La solution est diluée avec 10 cm³ d'eau et on ajoute un excès de soude, la couleur est à ce moment rouge foncé.

En versant le contenu de ce tube dans un excès d'eau, la fluorescence verte apparaît immédiatement d'une manière intense.

La réaction effectuée à blanc avec la résorcine donne aussi une faible fluorescence mais dont l'intensité n'est pas comparable à celle obtenue précédemment.

En opérant sur les acides de l'huile crue, la réaction est aussi extrêmement faible du même ordre que dans l'essai à blanc et ne permet pas d'en tirer une conclusion valable.

Examen des acides aux rayons X

Bien que l'application de cette méthode donne les meilleurs résultats dans l'étude des composés cristallins, on pouvait, à priori, espérer en tirer des renseignements utiles par suite des différences considérables dans les propriétés physiques des acides de l'huile crue et des acides polymérisés. Des spectres de diffraction ont été faits sur chacun de ces corps.

Dans les deux cas, les halos circulaires relativement flous ont exactement le même diamètre.

Des essais semblables effectués sur les glycérides non polymérisés et à différents stades de polymérisation ainsi que sur un film d'huile oxydée à l'air ont tous donné le même résultat.

La seule constatation à retirer de cet examen est que les épaisseurs (plus exactement les distances d'approche moyenne) des diverses molécules sont les mêmes. Cette distance calculée d'après le diamètre du halo correspond à celle séparant deux chaînes carbonées linéaires.

Cette mesure n'a donc pas donné de renseignements complémentaires intéressants permettant une conclusion quant à la structure des standolies et de leurs motifs moléculaires.

Résumé de l'étude des acides de standolies

a) Les acides extraits des standolies sont nettement différenciés de ceux de l'huile crue, principalement par le fait d'un résidu indistillable plus ou moins important;

b) Les acides distillables ont même point d'ébullition que ceux de l'huile crue; ils sont constitués par un mélange d'acides non saturés en C_{18} et d'acide stéarique. Ces acides ne donnent pas de dérivés bromés cristallins correspondant à ceux de l'huile de lin;

c) Le résidu indistillable est constitué par des diacides éthyléniques; leur poids moléculaire est double de celui des acides de l'huile crue;

d) Par oxydation, il est possible de mettre en évidence les acides suivants: butyrique, caproïque, caprylique, azélaïque, un acide aromatique donnant la réaction de la fluoescéine;

e) Par décarboxylation, il est possible d'obtenir un carbure de nature aromatique transformable par nitration, réduction diazotation et copulation avec du β -naphtol en un colorant azoïque rouge.

Ces acides sont donc principalement constitués par un cycle benzénique comportant des substituants linéaires saturés. Les fonctions acides se trouvent situées à l'extrémité d'une chaîne éthylénique ainsi que le prouve la présence d'acide azélaïque.

PHÉNOMÈNES SECONDAIRES AU COURS DE LA STANDOLISATION

Nous avons déjà vu plus haut que le poids final de standolie obtenu est toujours inférieur à celui de l'huile crue mise en jeu par suite de la perte de produits volatils au cours du chauffage. Ces produits peuvent être, à priori, de deux sortes:

Ils sont contenus naturellement dans l'huile ou proviennent de sa décomposition thermique.

Produits contenus dans l'huile

1° *Eau*. — L'huile est toujours plus ou moins hydratée physiquement. La déshydratation totale est difficile et se fait en début de cuisson particulièrement bien sous vide en amenant la formation de mousses. Toutefois, malgré le vide, cette opération ne se termine que vers 170°.

L'eau est énergiquement retenue par l'huile qui capte de nouveau l'humidité très rapidement si elle se trouve exposée à l'air. Un séjour de 2 h. en flacon débouché d'une huile complètement sèche suffit pour lui redonner une quantité d'eau très appréciable.

2° *Produits volatils légers*. — Ce sont ces corps qui donnent à chaque espèce d'huile son odeur particulière. Ils se trouvent aussi entraînés sous vide en cours de cuisson. Les fractions les plus volatiles sont condensées dans un piège à air liquide ainsi que l'eau.

Elles se présentent sous forme d'un liquide jaunâtre très mobile ayant une odeur intense d'huile de lin. Ces corps présentent une réaction aldéhydique marquée. Il n'est pas possible d'étudier plus ces produits par suite de leur faible quantité.

3° *Acides libres*. — L'huile contient des acides non combinés au glycérol, en proportions variables suivant l'origine, mais ce fait est tout à fait général.

Il s'en élimine une partie aux environs de 280° et au-dessus. Le vide favorise beaucoup cette élimination; leur indice d'acide (193) prouve que nous sommes en présence d'acides en C_{18} qui sont pour la plupart éthyléniques.

4° *Stérols*. — L'huile de lin en contient environ 1 % à l'état libre ou combinés aux acides gras sous forme d'esters.

D'une manière générale, ces composés d'un poids moléculaire élevé restent dans la standolie plus ou moins altérés. Ils se séparent partiellement de celle-ci à haute température et sous vide.

Tous ces phénomènes sont facilement observables en employant l'appareil de la fig. 5. Le dégagement d'eau du début est très net en opérant sur 500 gr. d'huile. Elle se condense partiellement dans le ballon réfrigéré par un courant d'eau. Ce dégagement tumultueux terminé, on constate que le piège contient à ce moment une faible quantité de produits condensés. Rechauffé, il se rassemble en liquide laiteux qui ne tarde pas à se scinder en deux couches dont l'une est de l'eau et l'autre un liquide mobile, plus léger, ayant l'odeur particulière de l'huile de lin.

Les acides ne passent qu'à plus haute température et se condensent facilement dans le premier ballon sous forme

d'un liquide jaune pâle qui se prend en une masse pâteuse par refroidissement. Si la température de cuisson n'est pas élevée au-dessus de 300°-310°, ils sont en faible quantité et proviennent de la distillation des acides préexistant dans l'huile crue. Aux températures supérieures, ils proviennent surtout de la décomposition de l'huile et ce n'est que dans ce cas qu'il est possible d'observer dans la masse du distillat de longues aiguilles de phytostérols.

Décomposition thermique de l'huile

Il ne faut pas perdre de vue que l'huile de lin est un corps organique, par conséquent, plus ou moins sensible à l'action de la chaleur. L'effet le plus marqué dans la standolisation est une polymérisation, mais ce phénomène n'est pas le seul et à côté de celle-ci se produit une décomposition plus ou moins profonde. C'est un fait bien connu qu'une huile végétale tombant sur une paroi portée à 500°-600° se transforme en toute une série d'hydrocarbures gazeux et liquides rappelant un peu les mélanges naturels des pétroles.

Dans le cas présent, il est bien évident que la décomposition est loin d'être aussi poussée, ni aussi complexe, mais il n'en reste pas moins vrai qu'elle se produit certainement puisque dans certains cas extrêmes, l'huile arrive à perdre 20 % de son poids.

Cette décomposition est aussi facile à observer au moyen de l'appareil de la fig. 5. Les produits essentiels sont des acides en C_{18} et de l'acroléine.

Au cours d'une expérience, j'ai recueilli par chauffage de l'huile à 350° sous 8 mm. Hg., 57 gr. de produits condensés par l'eau, tandis que 4,4 gr. d'un liquide très mobile, incolore, sont retenus par le piège à air liquide.

Ce liquide est facilement identifiable : c'est de l'acroléine dont l'odeur suffocante est perceptible dès l'ouverture du piège. Elle se polymérise d'ailleurs partiellement par la suite. Les corps condensés dans le ballon se prennent en masse par refroidissement. Leur point d'ébullition observé pendant l'opération est pour ainsi dire constant : $E_b = 216-218^\circ$. Cette propriété jointe à leur indice d'acide : 194,2 prouve qu'il s'agit là principalement des acides en C_{18} qui constituaient l'huile à l'état de triesters glycériques.

La masse pâteuse abandonnée plusieurs jours et réchauffée avec précaution laisse apparaître de longues aiguilles nacrées qui ont été séparées par essorage. Leur quantité est très faible et par recristallisation dans l'alcool, il se dépose sur une lamelle de microscope les cristaux caractéristiques de phytostérols.

Le produit solide qui donne à la masse son aspect pâteux est ensuite séparé par essorage après congélation. La quantité obtenue est d'environ 10 % de la masse totale. Il est purifié par pression en feuilles de papier filtre, puis par cristallisation dans l'alcool. Il fond alors à 68°5. C'est de l'acide stéarique dont il présente toutes les propriétés.

Le liquide limpide restant a également un indice d'acide supérieur à 190, ce qui prouve la présence des acides éthyléniques ayant échappé à la congélation ; leur indice d'iode est 146. Toutefois, il est à peu près certain qu'en plus de ces acides se trouvent d'autres corps qui contribuent à donner à l'ensemble une odeur très spéciale.

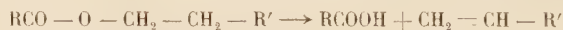
Une partie de ces acides est saponifiée par un excès de soude et la suspension pâteuse ainsi formée est extraite à l'éther de pétrole léger. Cette opération a été particulièrement difficile à effectuer et finalement il a été possible d'obtenir environ 3 cm³ d'un liquide mobile, jaune verdâtre et très odorant. Distillé dans un tube à essai, il passe entre 225° et 300° ; il ne présente pas de réaction aldehydique et n'est pas acétylable ; il est de nature éthylénique, mise en évidence par la décoloration de l'eau de brome. Etant donné sa faible quantité il n'a pas été possible de l'étudier plus loin.

Nous sommes là certainement en présence d'hydrocarbures provenant de la rupture des longues chaînes d'acides gras. Il est quand même surprenant qu'ils aient un point d'ébullition aussi élevé.

La décomposition de l'huile donne donc naissance dans ces conditions aux produits principaux suivants : acroléine, acides libres, hydrocarbures.

La formation d'acroléine par décomposition thermique est un fait bien connu et d'observation courante. Malheureusement, une recherche bibliographique sur cette question m'a prouvé que ce phénomène n'est nullement expliqué.

D'une manière générale, les esters se scindent en une molécule d'acide et une molécule de carbure éthylénique :



Toutefois, le cas des polyesters de polyols n'a pas été envisagé.

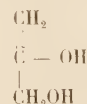
On admet que cette décomposition pouvait avoir lieu également dans le cas des glycérides pour amener la formation de la double liaison en position convenable pour expliquer par la suite la formation de l'acroléine.



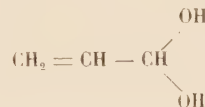
Mais cette réaction ne saurait s'arrêter à ce stade car la formation d'acroléine n'est pas ainsi facile à justifier.

L'élimination de deux molécules d'acide dans un tel composé n'est pas à envisager.

La partie gauche de la molécule écrite plus haut a la structure d'un glycol primaire-tertiaire éthylénique de formule :



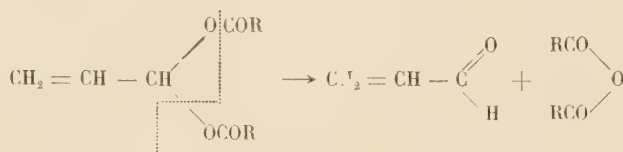
Il est probable qu'une telle structure subit par la suite une isomérisation conduisant à une forme hydrate d'aldéhyde éthylénique :



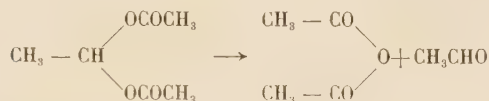
Dans le cas du glycéride déjà partiellement décomposé nous obtiendrons le composé suivant :



Ce diester d'hydrate d'aldéhyde peut ensuite se cliver facilement sous l'influence de la chaleur en anhydride et acroléine :



Une réaction tout à fait comparable est utilisée à l'échelle industrielle pour la préparation simultanée de l'anhydride et de l'aldéhyde acétique à partir du diacétate d'éthylidène :



La formation d'acroléine est donc bien mise en évidence par la série de réactions citée plus haut et cet aldéhyde se forme effectivement en quantité appréciable au cours de la standolisation. Nous constatons aussi la présence d'acides libres.

Il reste à savoir ce que peuvent devenir les anhydrides envisagés. Théoriquement, nous devrions obtenir un mélange contenant deux tiers d'anhydride pour un tiers d'acide libre, ce qui devrait pratiquement se traduire par un indice d'acide faible, très éloigné de l'indice de saponification. Or, ce n'est pas en réalité ce que nous observons :

L'indice d'acide du mélange distillé est 194,2.

Son indice de saponification est 198,8.

Il y a bien là une légère différence mais ces chiffres sont vraiment trop voisins pour en tirer une conclusion certaine.

Ils prouvent surtout que nous sommes principalement en présence d'acides libres en C_{18} . Il se peut cependant qu'une petite quantité d'anhydrides se trouve parmi eux.

Une partie de ces anhydrides peut aussi rester dans l'huile par suite de leur point d'ébullition plus élevé que celui des acides correspondants, sans qu'il s'ensuive pour la standolie une grosse différence d'indice de saponification.

Ce fait serait partiellement prouvé par la comparaison des quantités d'acroléine et d'acides.

Nous avons obtenu ici 4,4 gr. d'acroléine pour 57 gr. d'acides bruts. Or, par décomposition totale d'une molécule de triester glycérique nous devrions en obtenir 65 grammes. Il y a là un déficit très net qui peut être dû à la non distillation des anhydrides ou à la fixation par l'huile des molécules d'acides libres.

Quoi qu'il en soit, la présence d'anhydrides mériterait une vérification plus approfondie, opération particulièrement délicate a priori. Toutefois, ce phénomène n'est qu'accessoire et n'intervient que sur la faible fraction de l'huile qui se décompose au cours de la standolisation. Celle-ci a été volontairement exagérée dans cette expérience ; en fait elle ne dépasse guère en pratique 3 à 5 % et la majeure partie de l'huile se polymérise.

Il est également à noter que si l'huile est chauffée longuement à 340° (22 h.), à la pression ordinaire, la décomposition devient prépondérante et beaucoup plus complexe pour donner naissance à un produit visqueux brun presque insaponifiable. Parmi les produits volatils, il est possible de noter la présence d'une grande quantité d'eau et des carbures signalés plus haut.

Au fur et à mesure que la température s'élève, les réactions de polymérisation se compliquent donc de phénomènes de craquage plus ou moins profonds que la technique cherche à réduire le plus possible.

POLYMERISATION DES ESTERS ÉTHYLIQUES DE L'HUILE DE LIN

Nous avons vu au cours de l'étude précédente que la partie glycérique de l'huile de lin n'intervenait pas dans le phénomène de polymérisation et que plusieurs auteurs avaient constaté que les esters monomères d'acides polyéniques subissaient une polymérisation par chauffage en atmosphère inerte.

J'ai repris cette étude en vue d'établir un parallèle entre les esters glycériques et éthyliques des mêmes acides.

L'idéal eut été dans ce cas d'obtenir les esters séparés à l'état de pureté. Ils ont été préparés par éthanolyse de l'huile crue puis rectifiés sous vide ; la totalité des esters passe à 185-187° sous 4 mm. Hg. L'intervalle de température est donc beaucoup trop serré pour tenter une séparation efficace.

La préparation des linoléate et linoléate d'éthyle peut se faire à partir des acides bromés correspondants que l'on peut séparer par insolubilité dans différents solvants.

Bien que l'étude de ceux-ci puisse conduire à des résultats très intéressants en eux-mêmes, j'ai préféré opérer sur le mélange plus facile à préparer, quitte à obtenir des résultats moins nets mais tout de même comparables à ceux observés sur l'huile elle-même.

Étant donné le point d'ébullition de ces esters, la polymérisation sous vide n'est pas à envisager.

Un premier essai a été fait en surmontant la chaudière d'un réfrigérant ascendant ouvert à l'air libre. Un courant lent d'azote parcourt l'appareil. La température est portée à 310° pendant 7 h. ; la masse des esters présente pendant toute la durée de la cuisson l'aspect d'un liquide en ébullition tranquille. Le réfrigérant s'est avéré inutile dans cette expérience, aucun produit volatil n'a été condensé. Toutefois, malgré le courant d'azote, il est possible de constater que les gaz qui s'échappent sont combustibles.

Le produit de polymérisation est nettement plus visqueux que la substance de départ et présente une fluorescence verte.

175 gr. de celui-ci ont été ensuite rectifiés sous pression réduite (20 mm. Hg.). 65 gr., soit 37 %, passent entre 190° et 230°. Le reste est indistillable.

La fraction distillée se prend partiellement en masse et son indice d'iode est relativement bas : 85. À côté de cette propriété se manifeste une acidité libre élevée : I. A. 32. Il y a donc eu décomposition au cours de cette opération.

En vue de suivre celle-ci de plus près, une autre cuisson a été faite sur 160 gr. d'esters. L'appareil est d'abord purgé d'air par un courant d'azote. Le réfrigérant est ensuite relié à un gazomètre. Tant que la température ne dépasse pas 290°, on n'observe qu'une dénivellation correspondant à la dilatation du gaz. À partir de ce moment, le niveau du gazomètre baisse notablement, prouvant un dégagement gazeux.

Cependant, ce dégagement n'est pas régulier ; il finit par cesser si la température est constante. Une élévation de température de 2° suffit pour amener à nouveau une décomposi-

tion très active. La température de régime a été ainsi amenée à 310°. Un volume de 2.800 cm³ de gaz a été recueilli pendant les trois premières heures et au bout de 6 h. cette quantité n'était passée qu'à 3.000 cm³ par suite de la stabilisation de la température.

L'appareil a été ensuite abandonné au refroidissement et l'analyse des gaz a été effectuée après leur homogénéisation.

Un premier essai qualitatif prouve qu'il s'agit de gaz combustibles donnant une flamme très éclairante et qui décolorent rapidement l'eau de brome.

Ils contiennent aussi une faible quantité de gaz carbonique qui est mis en évidence par barbotage à travers de l'eau de baryte.

1.000 cm³ du mélange gazeux sont traités par le brome en excès. 784 cm³ ont été absorbés avec formation d'un produit dense et huileux, qui a été par la suite extrait à l'éther, puis distillé. Le point d'ébullition observé est 130° (CH₂Br-CH₂Br, E = 131°).

Le gaz ainsi absorbé était donc de l'éthylène. Le résidu n'est absorbable par aucun réactif : c'est l'azote qui était primitivement contenu dans l'appareil.

Cet éthylène provient de la décomposition thermique des groupes terminaux : -CO₂-C₂H₅ en CO₂H et C₂H₄.

Il est possible de se rendre compte de l'importance de cette décomposition par l'évaluation de la quantité d'éthylène dégagé. Les 3.000 cm³ de gaz contenaient 2.352 cm³ d'éthylène, soit 0,105 molécule. 160 gr. d'esters traités (P.M. moyen 308) représentent 0,52 molécule. La décomposition a donc porté sur :

$$\frac{0,105}{0,52} = 20 \% \text{ de la totalité des esters.}$$

Ce chiffre assez élevé est pourtant inférieur à la réalité car il n'a pas été tenu compte pour ce calcul de la quantité de gaz qui surmontait le liquide dans la chaudière.

Ceci explique l'indice d'acide élevé au cours de l'expérience précédente.

On s'expose donc à commettre de graves erreurs d'interprétation en étudiant directement le produit de la polymérisation.

L'ensemble a été d'abord soumis à une estérification prolongée suivant la méthode habituelle, puis distillé sous pression réduite comme dans le cas des esters d'alcoolse des standolies.

Le résultat est tout à fait comparable.

Une fraction liquide passe entre 190° et 225° sous une pression de 15 mm. Hg. et le ballon contient un liquide visqueux, brun, fortement fluorescent, identique à celui obtenu par traitement des standolies. Une étude sommaire de ces corps a montré qu'ils avaient la même nature que ceux obtenus à partir des standolies.

Leur poids moléculaire est double des esters monomères : 610 environ.

L'indice de réfraction a augmenté sensiblement :

$$n_D^{20,5} = 1,4837 \text{ pour } 1,4596 \text{ (monomères).}$$

L'indice de saponification reste constant : 180.

L'indice d'iode a fortement diminué : 98.

L'indice d'acide est nul.

Par action sur le bromure d'éthyl-magnésium, ils conduisent aussi à la formation de ces hydrocarbures lourds obtenus et étudiés précédemment.

Leur poids moléculaire mesuré par cryoscopie confirme qu'il s'agit bien de dimères.

En résumé :

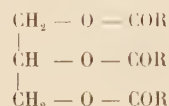
a) La polymérisation des esters éthyliques de l'huile de lin conduit donc à des composés dimères, à l'exclusion de composés plus lourds ;

b) Les acides obtenus par saponification de ceux-ci sont des diacides indistillables.

c) Les propriétés de ces corps prouvent leur identité avec ceux provenant du traitement direct des standolies.

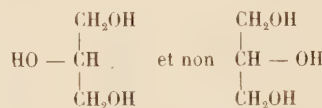
CONCLUSIONS SUR LA STRUCTURE DES STANDOLIES

La molécule des glycérides est généralement représentée par la formule plane suivante :



Cette formule est en réalité une première approximation car on représente ainsi les radicaux acides très voisins les uns des autres et on ne tient pas compte de la structure réelle du glycérol dans l'espace.

Il serait plus correct d'écrire sa formule dans le plan :



Si l'on veut rappeler la structure spatiale généralement admise dans laquelle les trois oxhydroyles observés en projection verticale font entre eux un angle de 120° par rapport à l'axe de la molécule, on a (fig. 6) :

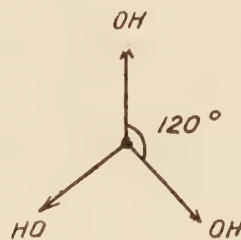


Fig. 6

Les trois groupes hydroxylés ne sont donc pas dans le même plan comme nous pourrions le penser d'après la formule plane.

Cette propriété subsiste lorsqu'il y a des radicaux substituants.

Dans le cas de l'huile de lin, ces radicaux sont constitués par de longues chaînes d'acides gras en C₁₈. Leur longueur est en moyenne de 21 Å.

Le glycéride a donc un aspect étoilé qui n'est nullement mis en évidence par les formules planes et que nous pouvons schématiser de la manière suivante (fig. 7) :



Fig. 7

Ou encore plus simplement (fig. 8) :



Fig. 8

Cette notation simplifiée sera utilisée par la suite pour représenter commodément les molécules de standolies.

Construction de la molécule de standolie

1^o Nous avons vu plus haut que le radical glycéryl ne prenait aucune part active au phénomène car il se retrouve entier et inaltéré, soit par saponification, soit par alcoololyse.

La fonction ester reliant celui-ci aux acides est aussi respectée, ce qui amène pour conséquence que la molécule de standolie contient également cet enchaînement caractéristique ;

2^o Le cas des radicaux acides est complètement différent. En effet, la saponification ou l'alcoololyse conduisent dans le cas d'une huile standolisée à deux fractions bien distinctes.

a) L'une correspond aux radicaux acides inaltérés. Elle contient toujours l'acide stéarique et sa non saturation diminue en même temps que son importance relative. Malgré tout, même dans le cas d'une standolie gélatinisée, elle renferme toujours des acides plus insaturés que l'acide oléique.

Ces différents corps peuvent avoir deux origines :

Ils peuvent provenir de molécules de glycérides inaltérés par le chauffage (principalement dans le cas d'une standolie faiblement polymérisée) ou bien des radicaux n'ayant pas pris part à la polymérisation, bien que la molécule du glycéride lui-même se trouve engagée dans une combinaison solide avec une ou deux autres molécules identiques.

b) La deuxième fraction isolée est, nous l'avons vu, constituée par des diacides de poids moléculaire élevé (voisin de 600) et nous donne l'explication du phénomène de standolisation.

Il reste à savoir si ces acides ne proviennent que d'une molécule de glycéride (polymérisation intramoléculaire) ou de deux molécules (polymérisation intermoléculaire) conduisant à l'un ou l'autre des schémas simplifiés suivants (fig. 9) :

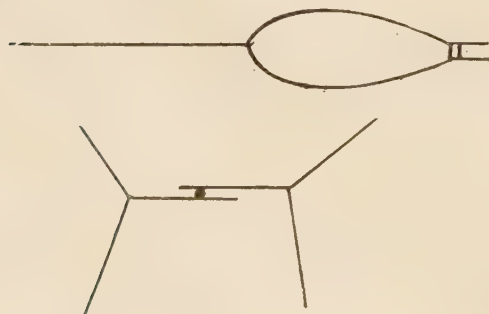


Fig. 9

Un simple regard sur le premier processus prouve qu'il n'est pas conforme à la réalité. En effet, il ne s'agit là que d'une cyclisation (voir hypothèse de Rossmann) qui peut certes conduire à l'observation d'acides dimères dans les produits de saponification de la standolie, mais n'amène aucune augmentation de poids moléculaire du produit polymérisé, fait qui serait en contradiction avec toutes les mesures effectuées directement sur les standolies.

Au contraire, le deuxième mode envisagé conduit à un grossissement des molécules qui mérite réellement le nom de polymérisation et rend compte exactement du phénomène : accroissement du poids moléculaire moyen, insolubilité croissante dans les solvants, gélatinisation par suite de la formation d'un réseau macromoléculaire dans les trois dimensions si la polymérisation est très poussée. Ces changements s'effectuent sans que l'indice de saponification de l'huile subisse de variation.

Une seule molécule de glycéride peut s'unir à une, deux ou trois autres, suivant la nature des radicaux acides qu'elle porte ou suivant l'importance du degré de polymérisation d'après les schémas (fig. 10) :

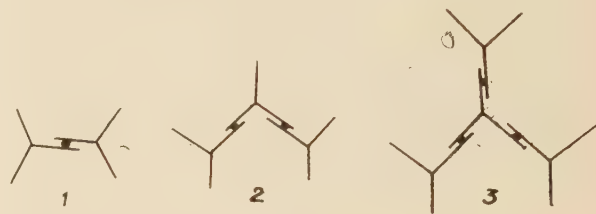


Fig. 10

Ces trois modes de liaisons peuvent coexister dans l'enchaînement macromoléculaire de la standolie.

La réaction ne s'en tient évidemment pas là et ces enchaînements se poursuivent suivant les possibilités pour donner un réseau de plus en plus étendu.

Par suite de la disposition des chaînes dans l'espace, il semble difficile d'envisager cette construction du réseau en plusieurs stades déterminés, comme il est coutume de le faire pour tous les composés synthétiques macromoléculaires : molécules filiformes, nappes à deux dimensions, réseau tridimensionnel. Il est beaucoup plus probable que chaque macromolécule un peu importante de standolie conserve l'aspect désordonné qui caractérise l'huile elle-même. Ceci est vérifié par les diagrammes de diffraction des rayons X pris à divers stades de la polymérisation et qui ne mettent en évidence aucune modification sur ceux de l'huile crue.

Nature exacte des liaisons entre molécules

Nous nous sommes contentés jusqu'ici d'indiquer l'allure générale du phénomène conduisant aux macromolécules sans nous préoccuper de la structure détaillée des soudures entre radicaux acides. Celle-ci sera connue par l'étude de la constitution des diacides indistillables et de leurs esters, isolés de la standolie par saponification ou alcoololyse ; ces molécules contiennent les liaisons recherchées (fig. 11).



Fig. 11

La saponification coupe les molécules en ces points.

1° La standolie contient dans sa molécule des radicaux diacides à l'exclusion d'autres composés plus fortement polymérisés (trimères, etc.). Ce fait est mis en évidence par les observations suivantes :

Le poids moléculaire des esters éthyliques indistillables est le double des esters monomères correspondants de l'huile crue, tandis que leur indice de saponification reste constant.

Une observation analogue est faite sur les acides.

Il est facile de constater que les acides trimères ou plus polymérisés n'existent pas, car la transformation en hydrocarbures amène la formation de composés à point d'ébullition élevé, mais distillables dans un intervalle de température relativement serré sans laisser de résidu. Leur poids moléculaire confirme que nous sommes en présence de corps ne contenant pas plus de 44 atomes de carbone.

La présence de trimères amènerait l'apparition de composés beaucoup plus lourds.

Les diacides en question ne peuvent provenir que de l'union des acides éthyléniques de l'huile de lin à 18 atomes de carbone par l'intermédiaire de leur chaîne hydrocarbonée.

Ces diacides auront donc 36 atomes de carbone dans leur molécule, ce qui explique leurs propriétés physiques inhérentes à ce poids moléculaire très élevé.

Leur formule générale est : $\text{CO}_2\text{H}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$.

2° Ces acides contiennent dans leur molécule un cycle benzénique. Ce fait est mis en évidence par les observations suivantes :

a) Formation d'un colorant azoïque à partir des produits de décarboxylation d'acides obtenus par oxydation permanganique des diacides ;

b) Obtention d'un acide sublimable par oxydation poussée donnant la réaction de la fluoescéine ;

c) Observation de cette réaction sur les produits d'oxydation ménagée par l'acide sulfurique concentré.

La présence de ce noyau benzénique ne peut s'expliquer que par la série de réactions suivantes :

— Formation d'acides à systèmes diéniques conjugués.

— Réaction entre ces corps suivant la réaction de Diels-Alder conduisant à la formation d'un cycle cyclohexénique.

— Déshydrogénation de ce cycle qui se transforme en noyau aromatique, l'hydrogène saturant par la suite les doubles liaisons subsistant sur les chaînes latérales.

La formation de systèmes conjugués et la réaction de Diels-Alder est envisagée par de nombreux auteurs sans qu'il soit donné de preuves satisfaisantes. Ceci doit tenir au fait suivant :

La première réaction est une réaction lente ; l'isomérisation

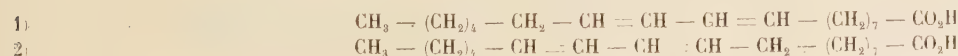


des acides à doubles liaisons isolées en acides à systèmes conjugués sous l'influence de la chaleur est certaine, mais ne s'effectue qu'avec une vitesse très limitée.

Au contraire, la polymérisation consécutive du composé ainsi formé se produit rapidement à la température de 295° 300°. Cette réaction est particulièrement rapide à cette tem-



peut théoriquement conduire aux deux formes :



pétature pour l'huile de bois de Chine qui se gélifie en un temps très court.

Ceci explique aussi pourquoi tous les essais d'isolement des acides à systèmes conjugués au cours de la standolisation ont échoué : la température à laquelle ces composés se forment est trop élevée pour qu'ils puissent subsister à l'état libre ; ils se polymérisent au fur et à mesure de leur apparition.

3° Ces acides sont éthyléniques.

Ce fait est facilement mis en évidence par la fixation de brome et la décoloration du permanganate dilué, ainsi que par la fixation d'ozone.

Nous avons vu que cette non saturation est faible et ne correspond en moyenne qu'à deux liaisons éthyléniques par molécule.

L'ozonolyse et l'oxydation nous ont prouvé qu'il s'agit principalement de la double liaison située en 9-10 à partir du carboxyle prouvant la présence dans la molécule du groupement $-\text{CH} = \text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$.

La molécule peut être de la forme :



R étant un radical benzénique portant des chaînes latérales saturées provenant des extrémités hydrocarbonées des acides originaux.

4° Nature des chaînes latérales.

Nous avons vu que l'ozonolyse ne met pas en évidence d'autre chaîne éthylénique que celle correspondant à la formation d'acide azélaïque. Les autres substituants sont donc de nature saturée et sont mis en évidence par l'oxydation permanganique.

La nature des acides isolés prouve qu'il s'agit en effet de chaînes saturées, aucun d'eux n'étant éthylénique. Toutefois, s'ils nous donnent un renseignement précis dans ce sens, il n'en est pas de même quant à la longueur de la chaîne, l'oxydation risquant de se poursuivre plus loin qu'on ne le désire dans les conditions où l'on opère.

Structures théoriquement possibles des diacides

Les acides monomères réagissant pour conduire à ces composés sont l'acide linoléique



et l'acide linolénique

Sous cette forme, ces acides ne peuvent pas réagir suivant le mécanisme de Diels-Alder.

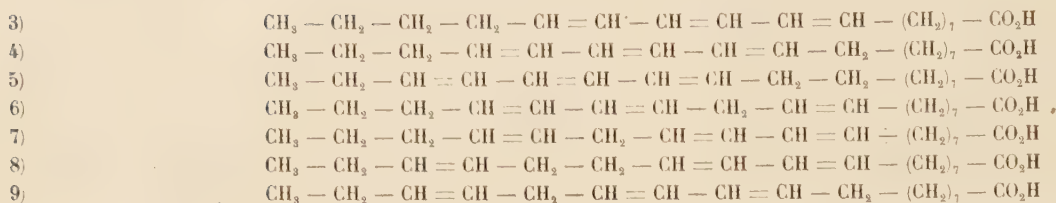
L'isomérisation de ceux-ci pour amener la formation de systèmes conjugués peut se produire suivant plusieurs processus théoriquement possibles.

L'acide linoléique

Dans le cas de l'acide linoléique



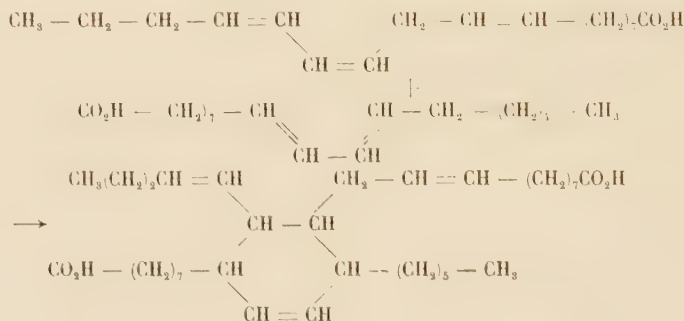
il y a possibilité des réarrangements suivants :



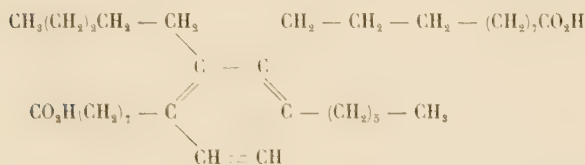
Les formes 1 à 9 contiennent toutes au moins un système conjugué; les formes 3.4 et 5 en contiennent deux.

Il y a donc possibilité de très nombreux isomères par combinaison de ces différents systèmes et ils se trouvent tous vraisemblablement dans les produits finaux pour leur donner un caractère de grande complexité.

La combinaison de 1 et 6 peut donner par exemple :



Le cycle ainsi formé peut se déshydrogéner au profit des chaînes latérales et conduire à la structure benzénique suivante :



Entre autres produits d'oxydation nous pourrions observer la formation d'acide butyrique.

Baucoup d'autres combinaisons peuvent être envisagées pour conduire à des produits de dégradation très variés et difficiles à séparer. D'autre part, il est à peu près certain que cette transformation du cycle cyclohexénique en cycle benzénique n'a pas lieu dans tous les cas possibles.

En réalité, nous observons les propriétés moyennes d'un ensemble de corps très voisins et inséparables, ce qui conduit à certaines différences d'un échantillon à un autre, principalement dans l'indice d'iode qui est toujours fractionnaire. Ceci explique d'autre part les très faibles rendements obtenus dans l'isolement des produits caractéristiques. L'essentiel de la réaction se passe toutefois ainsi qu'il a été indiqué.

Considérations générales sur les standolies

Il ressort de toute cette étude que la standolie est un mélange complexe de molécules d'huile à différents stades de polymérisation, de molécules inaltérées (ce fait a été mis en évidence par distillation moléculaire [73]) et d'acides libres.

Les différents degrés de polymérisation peuvent être représentés par des courbes classiques de répartition employées pour tous les composés macromoléculaires (fig. 12).

Il est possible de se rendre compte d'après ces courbes que la proportion des molécules simples diminue au fur et à mesure de la cuisson, tandis que celle des molécules plus lourdes augmente. Ces molécules deviennent de plus en plus grosses par la suite, ce qui se traduit par un déplacement vers la droite du maximum de la courbe.

Les standolies de lin ont toutes une acidité libre plus ou moins accentuée. Ces acides proviennent de la rupture des chaînes à la fonction ester; il est possible de les extraire partiellement en faisant subir à la standolie une série de lavage à l'alcool. Toutefois, il n'est pas possible par ce moyen d'obtenir un composé parfaitement neutre.

Une standolie dont l'indice d'acide était de 11,3 a été traitée 5 fois par l'alcool, son acidité est tombée à 7,5. Des traitements analogues successifs n'ont pas permis d'abaisser cette valeur. Nous sommes donc conduits à envisager deux acidités pour les huiles polymérisées.

a) Une acidité constituée par des acides libres en solution dans l'huile.

b) Une acidité provenant de radicaux acides fixés sur la molécule elle-même, qu'il n'est pas possible de faire disparaître par simple traitement avec un solvant.

Cette dernière observation est facilement explicable d'une manière simple : la réaction entre glycérides s'effectue par

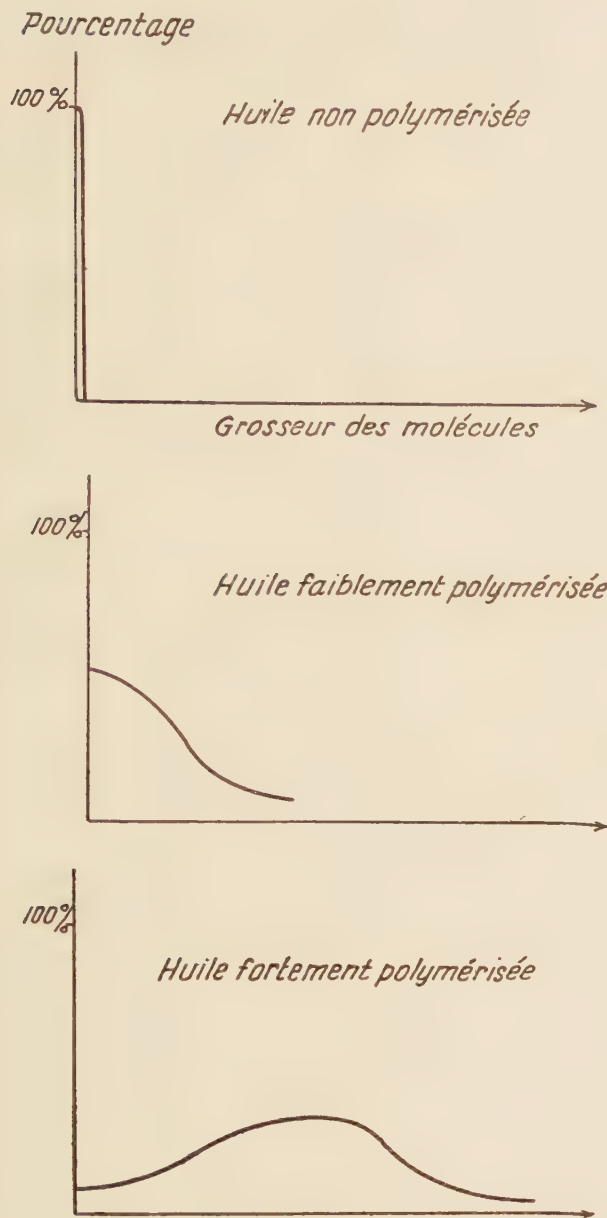


Fig. 12

l'intermédiaire des radicaux acides. Rien ne s'oppose à ce qu'un acide libre éthylénique, préexistant dans l'huile ou provenant de sa décomposition ne se fixe sur une molécule de glycéride de la manière suivante (fig. 13).

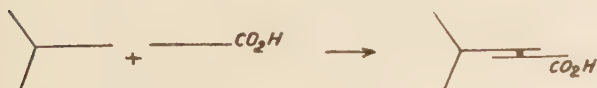


Fig. 13

Ce glycéride peut d'ailleurs faire partie d'un réseau qui portera de ce fait des carboxyles libres (fig. 14).

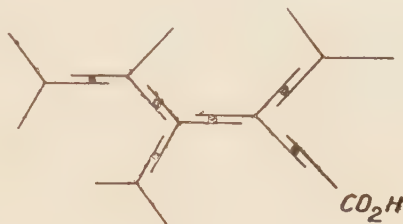


Fig. 14

Ce fait explique d'une manière très satisfaisante l'accroissement de viscosité observé lorsque la standolie reste au contact de composés basiques de métaux bivalents tels que l'oxyde de zinc. En effet, il peut y avoir grossissement du réseau par suite de la formation de ponts salins entre chaînes de la manière suivante : (fig. 15) :

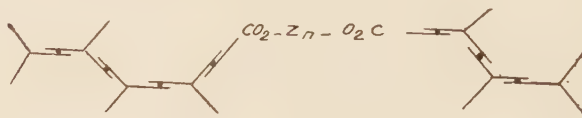


Fig. 15

conduisant à des agrégats de molécules beaucoup plus importantes que les molécules de standolies et amenant par la suite une gélification de l'ensemble.

L'importance relative de cette acidité des standolies est considérable même pour des produits à faible indice d'acidité.

Un indice de 4 correspond à une molécule d'acide pour 15 molécules de glycéride.

Un indice de 10,5 représente une molécule d'acide pour 6 molécules de glycéride.

Ces résultats peuvent se traduire par une courbe (fig. 16).

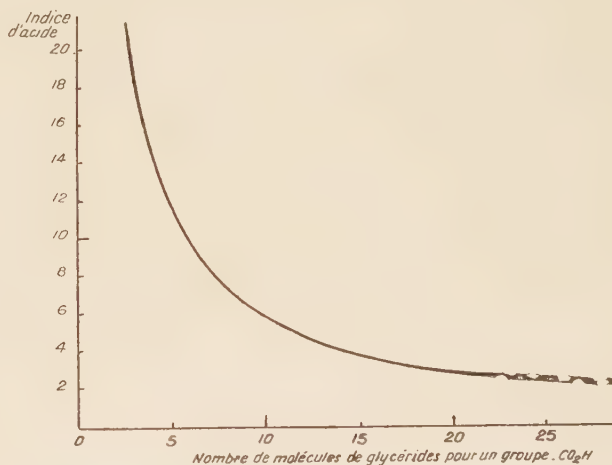


Fig. 16

La standolie citée plus haut après extraction à l'alcool

un indice fixe de 7,5 avait donc en moyenne un groupe acide pour 8 molécules de glycéride.

Comme conclusion générale, les standolies sont constituées par un mélange complexe de molécules de glycérides soudé par l'intermédiaire des radicaux acides, de molécules de glycérides inaltérées, d'acides libres en C_{18} et d'acides fixés sur les macromolécules.

Les liaisons entre chaînes prennent naissance principalement par le mécanisme de Diels-Alder avec formation consécutive de cycles benzéniques.

La possibilité de formation d'un grand nombre d'isomères donne au phénomène une allure particulièrement complexe dans le détail, mais facile à interpréter dans l'ensemble.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] WOODWARD, *Analyst*, 1939, **64**, 265.
- [2] FAHRION, *Z. angew. Chem.*, 1892, **5**, 172.
- [3] LEEDS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1894, **13**, 203.
- [4] KITT, *Chem. Umschau*, 1901, **8**, 40.
- [5] KITT, *Chem. Umschau*, 1905, **12**, 24.
- [6] MEISTER, *Chem. Umschau*, 1910, **17**, 150.
- [7] SCHAPRINGER, Dissertation. Karlsruhe. 1912.
- [8] KRONSTEIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1902, **35**, 4150.
- [9] FAHRION, *Farben Ztg.*, 1913, **18**, 45.
- [10] WOLFF, *Farben Ztg.*, 1913, **18**, 171.
- [11] WARE ET SCHUMANN, *Ind. Eng. Chem.*, 1915, **7**, 571.
- [12] SCHUMANN, *Ind. Eng. Chem.*, 1916, **8**, 5.
- [13] MORELL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1915, **34**, 140.
- [14] KRUMBHAAR, *Chem. Ztg.*, 1916, **40**, 937.
- [15] KRONSTEIN, *Ber. dtsh. chem. ges.*, 1916, **49**, 722.
- [16] FAHRION, *Chem. Umschau*, 1917, **24**, 144.
- [17] SALWAY, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1920, **39**, 324 T.
- [19] MORELL, *J. Oil, Col. Chem. Assoc.*, 1924, **7**, 153.
- [18] ISTIN, *Publication de la Chambre de Commerce de Marseille*, n° 6, 1939.
- [20] STAUDINGER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1920, **53**, 1073.
- [21] WOLFF, *Z. angew. Chem.*, 1924, **37**, 729.
- [22] RAST, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1923, **55**, 1051.
- [23] MORELL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1924, **43**, 362 T.
- [24] FREUNDLICH, *Farbe u. Lack*, 1930, 526.
- [25] LINS, *Z. angew. Chem.*, 1934, **47**, 564.
- [26] KURZ, *Z. angew. Chem.*, 1935, **48**, 304.
- [27] PALENI, *Chim. e Ind.*, 1940, **22**, 5.
- [28] CLOEZ, *C. R. Acad. Sc.*, 1875, **81**, 469.
C. R. Acad. Sc., 1876, **82**, 501.
- [29] MAQUENNE, *C. R. Acad. Sc.*, 1902, **135**, 696.
- [30] MAJIMA, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 574.
- [31] BOESEKEN ET RAVENSWAY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, **44**, 241.
- [32] FONROBERT ET PALLAUF, *Chem. Umschau*, 1926, **33**, 41.
- [33] SCHEIBER, *Farbe u. Lack*, 1929, 586.
- [34] CUTTER, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 1930, **13**, 66.
- [35] MORELL ET MARKS, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 1930, **13**, 84.
- [36] KAPPELMEIER, *Farben Ztg.*, 1933, **38**, 1018.
- [37] DIELS ET ALDER, *Die Methoden der Dien Synthese. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*. Abderhalden, Berlin, 1933.
- [38] KAUFMANN ET BALTES, *Fette u. Seifen*, 1936, **43**, 93.
- [39] ELLIS ET JONE, *Analyst*, 1936, **61**, 812.
- [40] JORDAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1934, **53**, 1 T.
- [41] CUTTER ET JORDAN, *J. Oil, Col. Chem. Assoc.*, 1935, **18**, 5.
- [42] KURZ, *Z. angew. Chem.*, 1935, **49**, 235.
- [43] SCHEIBER, *Fette u. Seifen*, 1936, **43**, 103.
- [44] SCHEIBER, *Farbe u. Lack*, 1936, 341.
- [45] KURZ, *Fette u. Seifen*, 1936, **43**, 184.
- [46] SCHEIBER, *Farbe u. Lack*, 1936, 315.
- [47] ROSSMANN, *Fette u. Seifen*, 1937, **44**, 189.
- [48] KURZ, *Fette u. Seifen*, 1937, **44**, 434.
- [49] KAPPELMEIER, *Chem. Ztg.*, 1938, 843.
- [50] BLOM, *J. Oil, Col. Chem. Assoc.*, 1937, **20**, 193.
- [51] STEGER ET VAN LOON, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1935, **54**, 595.
- [52] WATERMAN ET VAN DER HULST, Thèse, Delft 1934, 95.
- [53] MEINEL, *Fette u. Seifen*, 1937, **44**, 9.
- [54] HILDITCH, *Oil a. Col. Trades J.*, 1936, **89**, 714.
- [55] KURZ, *Fette u. Seifen*, 1939, **46**, 343.
- [56] BRADLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1087.
- [57] BRADLEY ET JOHNSTON, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 802.
- [58] BRADLEY ET PFANN, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 694.
- [59] BRADLEY ET RICHARDSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 963.
- [60] BRADLEY, *Paint Technol.*, 1941, **6**, 85, 100, 108, 126, 133, 146.
- [61] DRINBERG ET SCHEPELEW, *J. Chim. Gén. (russe)*, 1940, **10** (72), 2059.
- [62] TOYAMA ET TSUCHIYA, *Bull. Tokyo Inst. Ind. Res.*, 1928, **23**, 29.
- [63] MAZUME ET NAGAO, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1928, **31**, 114 B.
- [64] MAZUME ET SHIBAYASHI, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1928, **31**, 179 B.
- [65] KINO, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1930, **33**, 153 B.
- [65 bis] KINO, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1933, **20**, 103.
- [66] KINO, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1935, **26**, 91.
- [67] DOEBNER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1902, **35**, 2129.
- [68] KUHN ET DEUTSCH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1932, **65**, 43.
- [69] KUHN ET WAGNER JAUREGG, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 2662.
- [70] MOORE, *Biochem. J.*, 1937, **31**, 138.
- [71] HOFFMANN ET GREEN, *Oil and Soap J.*, 1939, **16**, 236.
- [72] BARBOT, Thèse, Paris 1937.
- [73] WATERMAN ET OOSTERHOF, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1933, **52**, 895.
74. ROSSMANN, *Chem. Umschau* 1933, **40**, 96.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	7
L'huile de lin..	8
La standolisation des huiles	8
Travaux antérieurs sur la constitution des standolies	9
Études antérieures sur la polymérisation thermique des acides polyéniques et leurs esters monovalents	15
Produits et techniques utilisés... ..	17
Mode opératoire et observations sur la cuisson de l'huile de lin... ..	19
La standolisation est-elle un phénomène chimique ?.. ...	20
Cette réaction s'effectue-t-elle par l'intermédiaire du radical glycérique ?	21
Etude des produits de saponification autres que le glycérol... ..	21
Esters éthyliques des acides de standolies	22
Ozonisation des esters polymérisés.. ...	25
Etude des acides de standolies.	27
Phénomènes secondaires au cours de la standolisation	32
Polymérisation des esters éthyliques de l'huile de lin.	34
Conclusions sur la structure des standolies	35
Bibliographie..	41



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Les différentes structures cristallines de la cellulose.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 Avril 1945,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

DEUXIEME TOME

LE DROIT DE LA VENTE

DE LA VENTE

